

Parameterfreie Untersuchungen an MnO  
in verschiedenen Kristallstrukturen und unter  
Berücksichtigung nichtlokaler Austauscheffekte

– Diplomarbeit –

Andreas Schrön



---

seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Physikalisch-Astronomische Fakultät

*Parameterfreie Untersuchungen an MnO in verschiedenen Kristallstrukturen und unter Berücksichtigung nichtlokaler Austauscheffekte*

eingereicht am 18. August 2009

von Andreas Schrön, geboren am 13.11.1983 in Arnstadt/Thüringen

1. Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Friedhelm Bechstedt
2. Gutachter: Dr. rer. nat. Karsten Hannewald

Utan tvivel är man inte riktigt klok.

*Tage Danielsson*



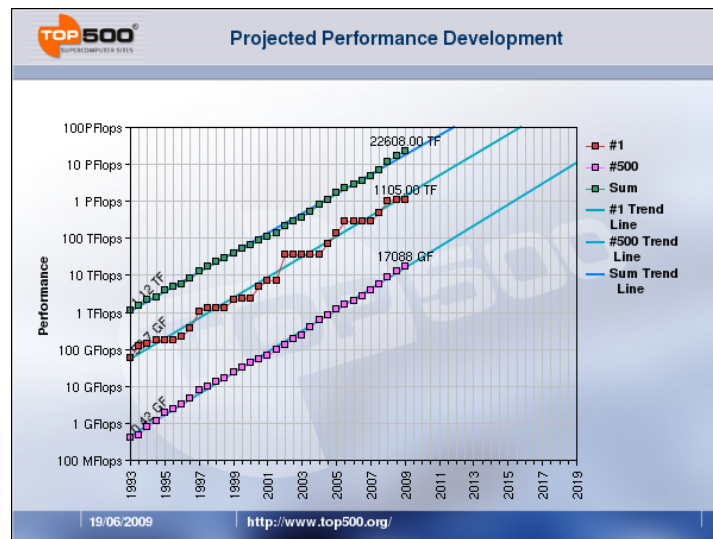
# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Das Vielelektronenproblem . . . . .	3
2.1.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	3
2.1.2	Quantenfeldtheoretische Beschreibung . . . . .	4
2.2	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	5
2.2.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	5
2.2.2	Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	7
2.2.3	Spinpolarisierte Systeme . . . . .	11
2.3	Austausch- und Korrelationsfunktional . . . . .	13
2.3.1	Austausch- und Korrelationsloch . . . . .	13
2.3.2	Hartree-Fock-Näherung . . . . .	14
2.3.3	(Semi-)Lokale Näherungen . . . . .	15
2.3.4	Zusätzliche intraatomare Coulomb-Abstoßung . . . . .	17
2.3.5	Hybridfunktionale . . . . .	18
2.3.6	Vergleich der verschiedenen Funktionale . . . . .	19
2.4	Konzepte der numerischen Berechnung . . . . .	20
2.4.1	Näherung unveränderlicher Ionenrümpfe . . . . .	20
2.4.2	Entwicklung nach ebenen Wellen und Pseudopotentiale . . . . .	22
2.4.3	Integration im reziproken Raum . . . . .	23
2.5	Modelle des Magnetismus lokalisierter Elektronen . . . . .	24
2.5.1	Abbildung auf effektive Wechselwirkungen zwischen Drehimpulsen . . . . .	25
2.5.2	Heisenberg-Modell . . . . .	26
2.5.3	Ising-Modell . . . . .	27
2.5.4	Molekularfeldnäherung des Ising-Modells . . . . .	27
2.5.5	Thermodynamik des Ising-Modells in Molekularfeldnäherung . . . . .	28
2.5.6	Bezug zu Ordnungs-/Unordnungsphänomenen in binären Legierungen . . . . .	31
2.5.7	Bemerkungen zur Behandlung magnetischer Materialien als Legierungen . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Untersuchte Kristallstrukturen und magnetische Ordnungen</b>	<b>35</b>
3.1	Kristallstrukturen . . . . .	35
3.2	Magnetische Ordnungen . . . . .	36
3.3	Nomenklatur . . . . .	36
3.4	Parameter der numerischen Berechnung . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Grundzustand von MnO</b>	<b>39</b>
4.1	GGA-Näherung . . . . .	39
4.1.1	Bestimmung des Grundzustandes der ungestörten Kristallstrukturen . . . . .	39
4.1.2	Bestimmung des Grundzustandes bei zugelassener ionischer Relaxation . . . . .	45
4.1.3	Eigenschaften der energetisch günstigsten Ordnungen . . . . .	48
4.2	Bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation der 3d-Elektronen . . . . .	51
4.2.1	Kohäsionsenergie und Bestimmung des Grundzustandes . . . . .	53

4.2.2	Weitere Eigenschaften der betrachteten Ordnungen . . . . .	54
4.2.3	Zusammenfassung . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Elektronische Struktur von MnO</b>	<b>59</b>
5.1	GGA-Näherung . . . . .	59
5.1.1	Steinsalz-Struktur . . . . .	59
5.1.2	Wurtzit-Struktur . . . . .	62
5.2	Bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation der 3 <i>d</i> -Elektronen . . . .	64
5.2.1	Steinsalz-Struktur . . . . .	64
5.2.2	Wurtzit-Struktur . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Beschreibung des Phasenüberganges in Molekularfeldnäherung</b>	<b>71</b>
6.1	GGA-Näherung . . . . .	72
6.2	Bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation der 3 <i>d</i> -Elektronen . . . .	74
6.3	Bestimmung der kritischen Temperaturen . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>79</b>
<b>Anhang</b>		<b>81</b>
A.	Adiabatische Verknüpfung . . . . .	81
B.	Vergleich von $\Gamma$ -zentrierten und Monkhorst-Pack-Netzen . . . . .	83
C.	Magnetische Ordnungen in den untersuchten Kristallstrukturen . . . . .	85
C.1	Magnetische Ordnungen in der Steinsalz-Struktur . . . . .	85
C.2	Magnetische Ordnungen in der Wurtzit-Struktur . . . . .	86
C.3	Magnetische Ordnungen in der Zinkblende-Struktur . . . . .	87

# 1 Einführung und Motivation

Im 20. Jahrhundert wurden in Wissenschaft und Technik enorme Fortschritte erreicht. Die Entwicklung der Relativitäts- und Quantentheorien zu Anfang des vergangenen Jahrhunderts gaben der Physik, aber auch angrenzenden Gebieten, wie der Chemie neue Impulse. Diese fundamental neuen Konzepte wurden stetig weiterentwickelt und so führte ihre Vereinigung zu den Quantenfeldtheorien (QFT), die heute das Standardmodell der Elementarteilchenphysik bilden. Erst die quantenfeldtheoretische Beschreibung von Vielelektronensystemen ermöglicht es, klassisch nicht erklärable Effekte, wie etwa den kollektiven Magnetismus in Festkörpern, zu erklären.



**Abbildung 1.1:** Entwicklung der Rechenleistung der 500 schnellsten Hochleistungsrechner. (#1 ist zum aktuellen Zeitpunkt der IBM „Roadrunner“) [64]

Die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts war besonders durch die Entdeckung des Transistors und die darauffolgende Entwicklung hochintegrierter Schaltkreise bis hin zu heutigen Computern geprägt. Da diese Technologie im Wesentlichen auf Silizium basiert, lassen sich integrierte Schaltkreise sehr kostengünstig und in hohen Stückzahlen produzieren, sodass sich heute in vielen Haushalten ein Computer findet. Aber auch der Bau von Hochleistungsrechnern, wie dem „IBM Roadrunner“ mit Tausenden von Prozessoren und einer Leistung von über  $10^{15}$  Gleitkommaoperationen pro Sekunde ist möglich geworden (Abbildung 1).

Diese nun zur Verfügung stehende Rechenleistung ermöglicht es, analytisch schwierige oder gar unlösbare Probleme mit numerischen Methoden zu untersuchen. In vielen Bereichen der Physik und speziell in der Festkörperphysik, ergänzen heute numerische Rechnungen experimentelle Arbeiten und helfen bei der Interpretation von Ergebnissen. Die theoretische Behandlung von Festkörpersystemen mit parameterfreien, so genannten *ab-initio*-Methoden, hat dabei mehrere Vorteile. Zum einen können für Materialsysteme, wie beispielsweise Nanokristalle oder -drähte, verschiedene denkbare Konfigurationen modelliert und einzeln untersucht werden, während in echten Proben häufig verschiedene Konfigurationen vorliegen und deren

getrennte Untersuchung zum Teil nicht möglich ist. Zum anderen sind die Prozesse zur Herstellung moderner Materialien, wie die metallorganische Gasphasenabscheidung, sehr teuer, da die Wachstumsraten und erreichbaren Kristallgrößen sehr gering sind und die Ausgangsmaterialien einen hohen Reinheitsgrad besitzen müssen. Hinzu kommt, dass die verwendeten metallorganischen Verbindungen zum Teil hochgiftig und leichtentzündlich sind. Mit *ab-initio*-Methoden hingegen können auch Eigenschaften von neuen Materialsystemen in einfacher Weise erschlossen werden, welche technisch noch nicht oder nur mit großem Aufwand hergestellt und untersucht werden können.

Das in dieser Diplomarbeit untersuchte MnO ist, wie auch andere Übergangsmetalloxide, für die aktuelle Forschung von großem Interesse. Die Dotierung von Halbleitern wie ZnO mit Übergangsmetallionen, deren *d*-Orbitale nicht voll besetzt sind und die daher ein nichtverschwindendes magnetisches Moment besitzen, verspricht die Möglichkeit zur Herstellung ferromagnetischer Halbleiter mit Curie-Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur [22]. Derartige Materialien sind besonders interessant für die Spintronik zum Beispiel zur Herstellung spinselektiver Transistoren. Aber auch komplexe Materialsysteme, die optisch anregbaren Ferromagnetismus erlauben und sich für die Herstellung neuer Speichermedien eignen sind denkbar [48].

Damit die theoretische Festkörperphysik zur Untersuchung und Vorhersage von Eigenschaften solcher moderner Materialsysteme beitragen kann, muss die Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen im Festkörper möglichst umfassend beschrieben werden. Für einfache Materialien liefern Konzepte, wie die (semi-)lokalen LDA- beziehungsweise GGA-Näherungen des Austausch- und Korrelationsfunktional gute Ergebnisse für viele Grundzustandseigenschaften. Diese Konzepte müssen jedoch bei der Untersuchung von Grundzustandseigenschaften in stark korrelierten Systemen wie MnO, welche stark lokalisierte Elektronen besitzen, überdacht werden.

Kapitel 2 gibt eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie sowie in Konzepte für die Beschreibung von magnetischen Materialien. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf Abschnitt 2.3, in dem die in dieser Diplomarbeit verwendeten Näherungen für das Austausch- und Korrelationsfunktional vorgestellt und motiviert werden. Nach der Vorstellung der verwendeten Kristallstrukturen sowie von verschiedenen darin möglichen magnetischen Ordnungen in Kapitel 3 werden in Kapitel 4 deren Grundzustandseigenschaften sowie in Kapitel 5 deren elektronische Struktur untersucht. Hierbei steht vor allem der Vergleich der semilokalen GGA-Näherung mit den erweiterten Konzepten der  $GGA+U$ - beziehungsweise HSE03-Näherung im Vordergrund, welche eine bessere Beschreibung von Austausch- und Korrelation für Systeme mit stark lokalisierten Elektronen ermöglichen. Im letzten Kapitel dieser Diplomarbeit wird der Phasenübergang zwischen der magnetisch geordneten Phase und der paramagnetischen Phase im Rahmen der Molekularfeldtheorie für die betrachteten magnetischen Ordnungen untersucht, wobei auch hier der Vergleich verschiedener Näherungen des Austausch- und Korrelationsfunktional ein Schwerpunkt ist.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Das Vielelektronenproblem

Alle Materialien sind aus Atomen aufgebaut, die sich selbst wieder in Atomkern und Elektronenhülle zerlegen lassen. Der Hamilton-Operator eines wechselwirkenden Vielteilchensystems aus Atomkernen und Elektronen lässt sich in Ortsdarstellung als

$$\begin{aligned} H &= T_K + T_e + V_{KK}(\{X_I\}) + V_{ee}(\{x_i\}) + V_{eK}(\{x_i, X_I\}) \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \Delta_{\mathbf{R}_I} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_{\mathbf{r}_i} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} v_{KK}(X_I, X_J) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ee}(x_i, x_j) + \sum_{i, I} v_{eK}(x_i, X_I) \end{aligned}$$

schreiben, wobei  $T_K$  und  $T_e$  die Operatoren der kinetischen Energien von Kernen und Elektronen sowie  $V_{KK}$ ,  $V_{ee}$  und  $V_{eK}$  die Operatoren der potentiellen Energien der Kern-Kern-, Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Wechselwirkungen mit den Zweiteilchen-Wechselwirkungen  $v_{KK}$ ,  $v_{ee}$  und  $v_{eK}$  sind. Die Koordinaten  $X_I = (\mathbf{R}_I, \boldsymbol{\Sigma}_I)$  und  $x_i = (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$  der Kerne beziehungsweise Elektronen fassen die Ortskoordinaten sowie Spins der jeweiligen Teilchen zusammen. Relativistische Effekte, wie Spin-Bahn-Kopplung sollen hier vernachlässigt werden.

Betrachtet man Festkörper mit typischen Größenordnungen von  $10^{23}$  Atomen/cm<sup>3</sup>, so wird schnell klar, dass eine exakte Behandlung dieses Vielteilchensystems unmöglich sein wird.

#### 2.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Der erste Schritt hin zu einer Vereinfachung des Problems beruht auf der Tatsache, dass die Masse des Elektrons etwa 1840-mal kleiner ist als die von Protonen oder Neutronen. Dies lässt bereits erahnen, dass die Energiebereiche phononischer und elektronischer Anregungen hinreichend weit auseinander liegen und damit Kern- und Elektronenbewegung entkoppelt werden können [15].

Aufgrund des großen Masseunterschiedes von Kern und Elektronen wird die kinetische Energie der Kerne  $T_K$  in der Born-Oppenheimer-Näherung als kleine Störung aufgefasst und zuerst das ungestörte Problem, die Schrödinger-Gleichung der Elektronen bei festgehaltenen Kernen,

$$H_0 \phi_n(\{x_i, X_I\}) = \{H - T_K\} \phi_n(\{x_i, X_I\}) = \varepsilon_n(\{X_I\}) \phi_n(\{x_i, X_I\})$$

gelöst, wobei  $\phi_n(\{x_i, X_I\})$  die Eigenfunktion zum Eigenwert  $\varepsilon_n(\{X_I\})$  ist. Für das gestörte Problem des sich bewegenden Gitters kann nun die Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\{x_i, X_I\})$  in  $\phi_n(\{x_i, X_I\})$  entwickelt werden:

$$\Psi(\{x_i, X_I\}) = \sum_n \chi_n(\{X_I\}) \phi_n(\{x_i, X_I\}) \quad \text{mit} \quad (2.1)$$

$$H\Psi(\{x_i, X_I\}) = E\Psi(\{x_i, X_I\}) \quad (2.2)$$

Setzt man (2.1) in (2.2) ein, multipliziert von links mit  $\phi_m^*(\{x_i, X_I\})$  und integriert auf, so folgt

$$\begin{aligned} E\chi_m(\{X_I\}) &= \int d^3r \phi_m^*(\{x_i, X_I\}) \{T_K + H_0\} \Psi(\{x_i, X_I\}) \\ &= \{T_K + \varepsilon_m(\{X_I\})\} \chi_m(\{X_I\}) + \sum_n \Gamma_{mn} \chi_n(\{X_I\}) \quad \text{mit} \\ \Gamma_{mn} &= - \sum_J \frac{\hbar^2}{2m_J} \int d^3r \left( \phi_m^*(\{x_i, X_I\}) \Delta_{\mathbf{R}_J} \phi_n(\{x_i, X_I\}) \right. \\ &\quad \left. + 2\phi_m^*(\{x_i, X_I\}) \nabla_{\mathbf{R}_J} \phi_n(\{x_i, X_I\}) \nabla_{\mathbf{R}_J} \right) \end{aligned}$$

Die Vernachlässigung der Summe  $\sum_n \Gamma_{mn} \chi_n(\{X_I\})$  entkoppelt das Kernproblem vom Elektronenproblem zu

$$\begin{aligned} \{T_K + \varepsilon_n(\{X_I\}) - E\} \chi_n(\{X_I\}) &= 0 \quad \text{und} \\ \{H_0 - \varepsilon_n(\{x_i, X_I\})\} \phi_n(\{x_i, X_I\}) &= 0 . \end{aligned}$$

Im Folgenden ist vor allem das elektronische Problem von Interesse. Da die Kernkoordinaten festgehalten werden, liefert die Kern-Kern-Wechselwirkung  $V_{KK}(\{X_I\})$  nur einen konstanten Beitrag zu  $H_0$  und kann deshalb noch abgespalten werden, woraus der Hamilton-Operator für die Bewegung der Elektronen im Potential der festgehaltenen Kerne folgt

$$\begin{aligned} H_e &= H_0 - V_{KK}(\{X_I\}) \\ &= T_e + V_{ee}(\{x_i\}) + V_{eK}(\{x_i, X_I\}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_{\mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ee}(x_i, x_j) + \sum_{i,I} v_{eK}(x_i, X_I) . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Wenngleich auch jetzt noch ein Vielteilchenproblem für die Elektronen von ähnlicher Größenordnung wie vorher zu lösen ist, so wurde durch die Born-Oppenheimer-Näherung doch eine Reduktion des Problems auf ein System identischer Teilchen in einem externen Potential erreicht. Dessen Behandlung ist im Formalismus der Quantenfeldtheorie einfacher möglich.

### 2.1.2 Quantenfeldtheoretische Beschreibung

Mit Hilfe der Quantenfeldtheorie ist es möglich den Hamilton-Operator eines wechselwirkenden Vielteilchensystemes durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Vielteilchenzuständen auszudrücken. Das besondere hierbei ist, dass die Symmetrieeigenschaften von Systemen identischer Teilchen hierbei durch einfache Vertauschungsregeln dieser Operatoren berücksichtigt werden. Eine gute Einführung in die Quantenfeldtheorie gibt Nolting in *Grundkurs Theoretische Physik 7 – Viel-Teilchen-Theorie* [68].

Für den Hamilton-Operator eines Elektronengases in einem externen Potential  $\hat{V}$ ,

$$\hat{H}_v = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V} \quad (2.4)$$

ergibt sich in quantenfeldtheoretischer Darstellung folgende Form für die einzelnen Beiträge

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha} \int d^3r \hat{\psi}^{\alpha\dagger}(\mathbf{r}) \Delta \hat{\psi}^{\alpha}(\mathbf{r}) \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' \hat{\psi}^{\alpha\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^{\beta\dagger}(\mathbf{r}') v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}^{\beta}(\mathbf{r}') \hat{\psi}^{\alpha}(\mathbf{r}) \\ \hat{V} &= \sum_{\alpha} \int d^3r \hat{\psi}^{\alpha\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^{\alpha}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = \int d^3r \hat{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) , \end{aligned}$$

wobei hier angenommen wird, dass  $v(\mathbf{r})$  ein skalares lokales und spinunabhängiges Einteilchenpotential ist. Unter dieser Annahme lässt sich  $\hat{V}$ , wie angegeben, auch durch den Dichteoperator

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \hat{n}^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ausdrücken. Ist  $\hat{V}$  nicht mehr spinunabhängig, sondern enthält zum Beispiel die Ankopplung an ein magnetisches Feld, so wird die Abhängigkeit etwas komplizierter. Auf diesen Fall wird jedoch an entsprechender Stelle genauer eingegangen. Weiterhin sind  $\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r})$  und  $\hat{\psi}^{\alpha}(\mathbf{r})$  die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eines Elektrons am Ort  $\mathbf{r}$  mit dem Spin-Index  $\alpha$ .

## 2.2 Dichtefunktionaltheorie

Aufbauend auf der quantenfeldtheoretischen Beschreibung von Vielteilchensystemen des vorherigen Abschnittes sollen nun die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie behandelt werden. Zuerst stehen die ursprünglichen Theoreme von Hohenberg und Kohn [45], für die im Folgenden die Bezeichnungen HK 1 und HK 2 verwendet werden, im Mittelpunkt. Diese Theoreme sind für nichtrelativistische Systeme mit nichtentartetem Grundzustand und ohne Berücksichtigung des Spins formuliert, lassen sich jedoch verallgemeinern, was anschließend gezeigt wird. Die Abbildung des wechselwirkenden Systems auf ein effektives Einteilchenproblem mittels der Kohn-Sham-Gleichungen [51] liefert dann ein einfaches Schema zur Berechnung des Grundzustandes. Zuletzt soll noch auf die Verallgemeinerungen für spinpolarisierte Systeme eingegangen werden.

Dieser Abschnitt baut im Wesentlichen auf den Büchern von Eschrig [30], Martin [62] sowie von Dreizler und Gross [25] und den an entsprechender Stelle zitierten Artikeln auf.

### 2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

1964 zeigten Hohenberg und Kohn, dass für ein System von Elektronen in einem externen skalaren lokalen spinunabhängigen Einteilchenpotential und mit nichtentartetem Grundzustand die Grundzustandsenergie ein Funktional der Dichte ist [45]. Darüber hinaus konnten sie sogar zeigen, dass sich das Energiefunktional in einen nur vom externen Potential abhängigen Anteil und einen universellen, ausschließlich von den Wechselwirkungen der Elektronen untereinander abhängigen, Anteil zerlegen lässt. Bei genauer Kenntnis dieses universellen Terms wäre eine exakte Beschreibung eines Systems mit beliebigem externen Potential möglich. Diese Arbeit begründete die Dichtefunktionaltheorie.

Analog zur Arbeit von Hohenberg und Kohn soll im Folgenden von einem nichtrelativistischen sowie zeit- und spinunabhängigen Hamilton-Operator

$$\hat{H}_v = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V} \quad (2.6)$$

ausgegangen werden, wobei  $\hat{T}_e$  der Operator der kinetischen Energie der Elektronen und  $\hat{V}_{ee}$  der Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind.  $\hat{V}$  sei ein externes lokales skalares und spinunabhängiges Einteilchenpotential, aber sonst beliebig. Weiterhin sei der Spinfreiheitsgrad vorerst vernachlässigt. In quantenfeldtheoretischer Darstellung ergibt sich hierfür

$$\begin{aligned} \hat{H}_v = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int d^3r \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Delta \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}') v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \\ & + \int d^3r \hat{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) . \end{aligned}$$

**HK 1.** *Für ein System von Elektronen mit nichtentartetem Grundzustand ist das externe Potential ein Funktional der Grundzustandsdichte.*

*Beweisskizze.* Zum Beweis wird zuerst gezeigt, dass es für zwei verschiedene externe Potentiale bijektive Abbildungen auf zwei verschiedene Grundzustände gibt, sofern sich die Potentiale nicht nur um eine Konstante unterscheiden. Anschließend lässt sich mit Hilfe des Variationsprinzips von Rayleigh und Ritz und einer *reductio ad absurdum* zeigen, dass auch die Abbildung zwischen Grundzustandsdichte und Grundzustand bijektiv ist. Da das externe Potential also ein Funktional des Grundzustandes und der Grundzustand wiederum ein Funktional der Grundzustandsdichte ist, ist damit auch gezeigt, dass das externe Potential ein Funktional der Grundzustandsdichte ist.

Zum ausführlichen Beweis sei auf die Bücher [25, 30] sowie die Arbeit [45] verwiesen.  $\square$

Da der Grundzustand  $|\Psi[n]\rangle$  ein Funktional der Grundzustandsdichte ist, ist insbesondere die Gesamtenergie

$$\begin{aligned} E_v[n] &:= \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \\ &= F_{HK}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

ein Funktional der Grundzustandsdichte, wobei das Hohenberg-Kohn-Funktional

$$F_{HK}[n] := \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle \quad (2.8)$$

ein universelles vom speziellen externen Potential  $v(\mathbf{r})$  unabhängiges Funktional der Grundzustandsdichte ist.

Nachdem das erste Hohenberg-Kohn-Theorem die Existenz der funktionalen Abhängigkeit zwischen Energie und Grundzustandsdichte sicherstellt, gibt nun das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem ein prinzipielles Schema vor, wie der Grundzustand mittels Variation über die Dichte bestimmt werden kann.

**HK 2.** *Für ein gegebenes externes Potential  $\hat{V}_0$  mit Ortsdarstellung  $v_0(\mathbf{r})$  ist das Funktional der Gesamtenergie  $E_{v_0}[n]$  genau dann minimal  $E_{v_0}[n] = E_{v_0}[n_0] = E_0$ , wenn die Dichte  $n$  gleich der zum Potential  $\hat{V}_0$  gehörenden Grundzustandsdichte  $n_0$  ist.*

*Beweisskizze.* Der einfache Beweis wird wieder über das Variationsprinzip von Rayleigh und Ritz geführt. Zum ausführlichen Beweis sei wieder auf die Bücher [25, 30] sowie die Arbeit [45] verwiesen.  $\square$

Zu beachten ist, dass in der ursprünglichen Arbeit von Hohenberg und Kohn [45] nur über Dichten variiert wird, die über einen reinen Grundzustand  $v$ -darstellbar (engl.: *pure-state v-representable*) sind. Hiermit sind Dichten gemeint, die sich aus einem reinen Grundzustand ergeben, welcher wiederum die Lösung einer Schrödinger-Gleichung mit einem passenden externen Potential  $\hat{V}$  ist. Ursache hierfür ist, dass nur für  $v$ -darstellbare Dichten das erste Hohenberg-Kohn-Theorem HK 1 überhaupt erfüllt ist. Hohenberg und Kohn vermuteten damals außerdem, dass bis auf wenige Spezialfälle alle „physikalisch sinnvollen“ Dichten  $v$ -darstellbar seien [45]. Tatsächlich gibt es aber auch „physikalisch sinnvolle“ Dichten, die nicht durch einen reinen, jedoch über ein Ensemble entarteter Grundzustände  $v$ -darstellbar sind (engl.: *ensemble v-representable*, [28]), aber auch Dichten, die gar nicht  $v$ -darstellbar sind [57]. Für letztere ist es allerdings nicht mehr möglich, das erste Hohenberg-Kohn-Theorem HK 1 zu beweisen.

Eine Erweiterung von (2.8) auf nicht- $v$ -darstellbare und nicht durch einen reinen Grundzustand darstellbare Dichten wurde von Lieb [58] gegeben

$$F_L[n] := \inf_{\hat{D} \rightarrow n} \text{Spur} \left\{ \hat{D} \left( \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \right) \right\} , \quad (2.9)$$

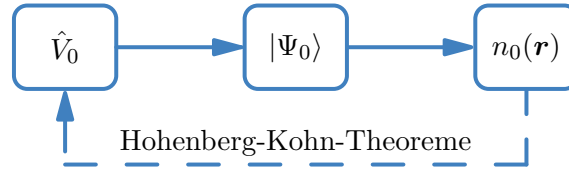
wobei  $\inf_{\hat{D} \rightarrow n}$  bedeutet, dass das Infimum über alle Dichtematrizen  $\hat{D}$ , mit

$$\hat{D} = \sum_i d_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad \text{und} \quad d_i^* = d_i \geq 0 \quad , \quad \sum_i d_i = 1 \quad (2.10)$$

zu suchen ist, welche auf die Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \text{Spur} \left\{ \hat{D} \hat{n}(\mathbf{r}) \right\} = \sum_i d_i \langle \Psi_i | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle$$

führen. Die sich aus der Variation über alle Dichtematrizen  $\hat{D}$  mit  $N$ -Teilchen-Zuständen  $|\Psi_i\rangle$  ergebenden Dichten  $n(\mathbf{r})$  sind im Allgemeinen nicht mehr  $v$ -darstellbar, stattdessen nennt man sie in diesem Fall  $N$ -darstellbar.



**Abbildung 2.1:** Der Grundzustand eines elektronischen Systems  $|\Psi_0\rangle$  und die sich daraus ergebende Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  sind eindeutige Funktionale des externen Potentials  $\hat{V}_0$ . Die Hohenberg-Kohn-Theoreme zeigen die Umkehrbarkeit.

### 2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme (und deren Erweiterungen) ist sichergestellt, dass die Grundzustandsenergie ein Funktional der Grundzustandsdichte ist und auch ein prinzipielles Schema zur Bestimmung des Grundzustandes ist damit gegeben. Jedoch ist dies praktisch von wenig Nutzen, da man immer noch ein Vielteilchenproblem zu lösen hat und das Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}[n]$  nicht direkt angegeben werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, geht man über zu den Kohn-Sham-Gleichungen.

Die Grundidee der Kohn-Sham-Gleichungen [51] ist es, das wechselwirkende Vielteilchensystem auf ein System unabhängiger Elektronen abzubilden. Es sei das externe Potential  $\hat{V}_0$  mit Ortsdarstellung  $v_0(\mathbf{r})$  gegeben. Man zerlegt nun (2.7) gemäß

$$\begin{aligned} E_{v_0}[n] &= F_{HK}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) \\ &= T_S[n] + E_H[n] + F_{HK}[n] - T_S[n] - E_H[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) \\ &= T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$= T_S[n] + V_{eff}[n] , \quad (2.12)$$

wobei  $T_S[n]$  die kinetische Energie eines unabhängigen Vielelektronensystems der Dichte  $n$  ist. Die Hartree-Energie  $E_H[n]$  eines Elektronengases der Dichte  $n(\mathbf{r})$  ist definiert durch

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (2.13)$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3r n(\mathbf{r}) v_H([n]; \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad v_H([n]; \mathbf{r}) = \int d^3r' v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') , \quad (2.14)$$

wobei  $v_H([n]; \mathbf{r})$  das von der Dichte  $n$  abhängige Hartree-Potential bezeichnet. Die sogenannte Austausch- und Korrelationsenergie (engl.: *exchange-correlation energy*)  $E_{xc}[n]$  ist definiert durch:

$$E_{xc}[n] := F_{HK}[n] - T_S[n] - E_H[n] . \quad (2.15)$$

Offensichtlich enthält diese Energie neben dem eigentlichen Austausch- und Korrelationsanteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung noch die Korrektur der kinetischen Energie zwischen dem System unabhängiger Elektronen und dem voll wechselwirkenden System. Im Folgenden wird die Austausch- und Korrelationsenergie in Anlehnung an den englischen Begriff auch abkürzend als XC-Energie bezeichnet.

Im Energiefunktional (2.12) steht zwar nun als erster Term die kinetische Energie unabhängiger Elektronen, jedoch wurden bisher die Energieanteile der nichtlokalen Vielelektronen-Wechselwirkung lediglich in die effektive potentielle Energie  $V_{eff}[n]$  verschoben. Kohn und Sham konnten zeigen, dass das Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem abgebildet werden kann, wobei dieses auf dieselbe Grundzustandsdichte, wie das Vielteilchenproblem führen muss.

Gegeben sei der Hamilton-Operator eines unabhängigen  $N$ -Teilchensystems mit externem Potential  $\hat{V}_S$  und nichtentartetem Grundzustand

$$\hat{H}_S = \hat{T}_e + \hat{V}_S \quad (2.16)$$

welcher gemäß den Hohenberg-Kohn-Theoremen auf ein Energiefunktional

$$E_S[n] = T_S[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_S(\mathbf{r}) = T_S[n] + V_S[n] \quad (2.17)$$

führt. Die Grundzustandsdichte dieses Systems sei  $n_S(\mathbf{r})$ . In diesem Fall ist nur noch die Eielektronen-Schrödinger-Gleichung zu (2.16)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v_S(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

zu lösen und es ergibt sich die Dichte

$$n_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 .$$

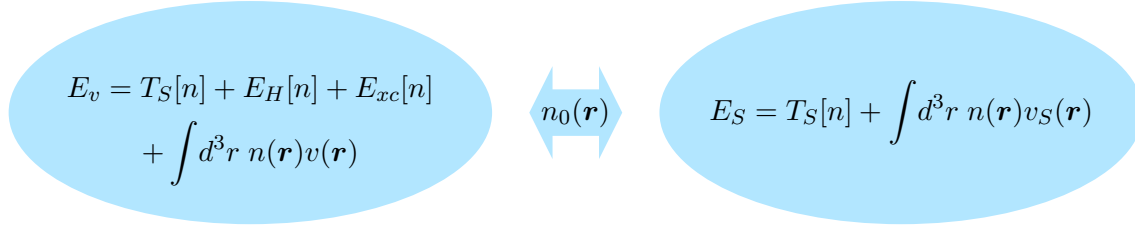
Bei Betrachtung des externen Potentials  $\hat{V}_{S,0}$  mit Ortsdarstellung  $v_{S,0}(\mathbf{r})$ , welches dieselbe Grundzustandsdichte liefert, wie das wechselwirkende System, also  $n_{S,0}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$ , ergibt sich

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v_{S,0}(\mathbf{r}) \right\} \phi_{i,0}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,0} \phi_{i,0}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad (2.18)$$

$$n_0(\mathbf{r}) = n_{S,0}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_{i,0}(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.19)$$

wechselwirkendes Vielteilchensystem

effektives Einteilchensystem



**Abbildung 2.2:** Abbildung des wechselwirkenden Vielteilchensystems auf ein effektives Einteilchensystem. Beide Systeme müssen die gleiche Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  liefern.

Nach dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem HK 2 verschwindet im Grundzustand, also bei  $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$  die Variation der Energie. Für das System unabhängiger Elektronen folgt daher aus (2.17)

$$0 = \delta E_{v_{S,0}}[n_0] = \delta T_S[n_0] + \int d^3r \delta n(\mathbf{r}) v_{S,0}(\mathbf{r}) . \quad (2.20)$$

Wird außerdem das wechselwirkende System (2.11) betrachtet, so ergibt sich nach Einsetzen der Hartree-Energie (2.14)

$$0 = \delta E_{v_0}[n_0] = \delta T_S[n_0] + \int d^3r \delta n(\mathbf{r}) \{v_0(\mathbf{r}) + v_H([n_0]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_0]; \mathbf{r})\} \quad (2.21)$$

mit

$$v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} . \quad (2.22)$$

Durch Vergleich von (2.20) und (2.21) folgt

$$v_{S,0}(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + v_H([n_0]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}) . \quad (2.23)$$

Gleichung (2.23) bildet zusammen mit (2.18) und (2.19) das klassische Kohn-Sham-Gleichungssystem und die Abbildung des Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem ist damit vollzogen (siehe dazu auch Abbildung (2.2)).

Auch die Kohn-Sham-Gleichungen lassen sich analog zu den Hohenberg-Kohn-Theoremen verallgemeinern und hier sei wieder nur die Form von Lieb angegeben. Das bisher vorgestellte und nach Lieb verallgemeinerte Lösungsschema wird nun im Kohn-Sham-Theorem KS zusammengefasst.

**KS.** Die exakte Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  eines wechselwirkenden Elektronensystems in einem beliebigen externen Einteilchenpotential  $v(\mathbf{r})$  ergibt sich durch selbstkonsistentes Lösen des folgenden Gleichungssystems:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) + v_H([n]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n]; \mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

mit der Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

und den Besetzungszahlen

$$\begin{array}{ll} \gamma_i = 1 & : \varepsilon_i < \mu \\ 0 \leq \gamma_i \leq 1 & : \varepsilon_i = \mu \\ \gamma_i = 0 & : \varepsilon_i > \mu \end{array} \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i = N .$$

$\mu$  bezeichnet das chemische Potential der Elektronen und das Austausch- und Korrelationspotential  $v_{xc}([n]; \mathbf{r})$  ist definiert als

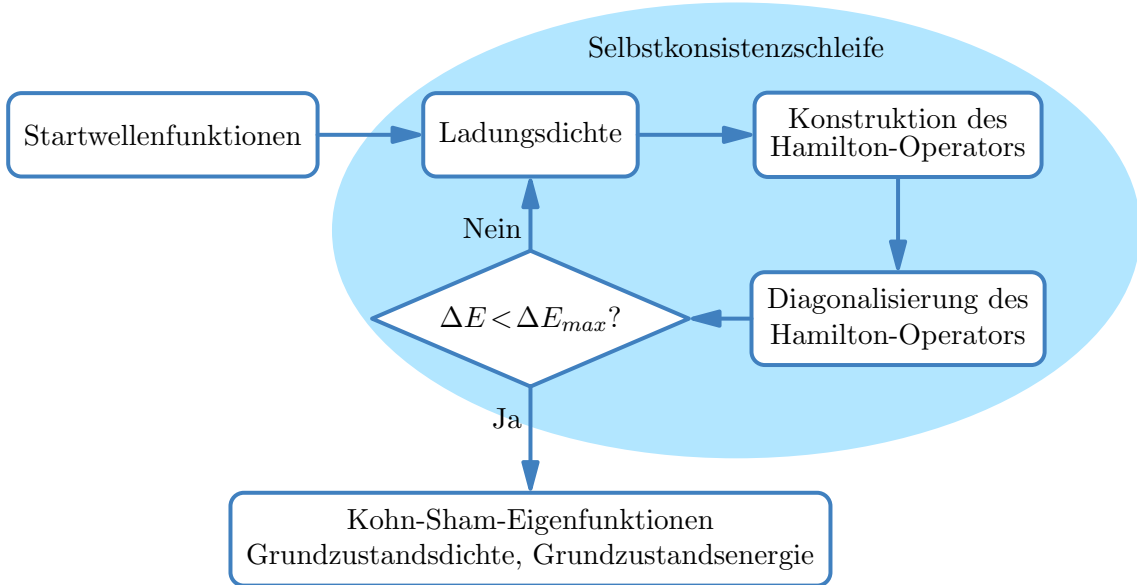
$$\begin{aligned} v_{xc}([n]; \mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} (F_L[n] - T_L[n] - E_H[n]) , \end{aligned}$$

wobei  $F_L[n]$  die in (2.9) definierte Erweiterung des Hohenberg-Kohn-Funktional (2.8) nach Lieb und

$$T_L[n] := \inf_{\hat{D} \rightarrow n} \text{Spur} \{ \hat{D} \hat{T}_e \} \quad (2.24)$$

mit  $\hat{D}$  gemäß (2.10), ebenfalls eine analoge Erweiterung nach Lieb des Funktional der kinetischen Energie  $T_S[n]$  sind.

Eine Flussdiagrammdarstellung des selbstkonsistenten Lösungsverfahrens nach Kohn und Sham ist in Abbildung (2.3) gegeben.



**Abbildung 2.3:** Flussdiagramm des Kohn-Sham-Schemas zur Bestimmung der Grundeigenschaften. Die Ladungsdichten werden in der Selbstkonsistenzschleife solange variiert, bis die Energiedifferenz zwischen zwei Schritten  $\Delta E$  kleiner ist als ein vorgegebener Wert  $\Delta E_{max}$ .

Hat man die selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen gefunden, lässt sich mittels der Kohn-Sham-Eigenenergien

$$\varepsilon_{i,0} = \int d^3r \phi_{i,0}^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right\} \phi_{i,0}(\mathbf{r}) + \int d^3r |\phi_{i,0}(\mathbf{r})|^2 v_{S,0}(\mathbf{r})$$

die kinetische Energie

$$T_L[n_0] = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{i,0} \varepsilon_{i,0} - \int d^3r n_0(\mathbf{r}) v_{S,0}(\mathbf{r})$$



berechnen und die Gesamtenergie des Grundzustandes des wechselwirkenden Systems ergibt sich damit zu

$$E_0 = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{i,0} \varepsilon_{i,0} - E_H[n_0] + E_{xc}[n_0] - \int d^3r n_0(\mathbf{r}) v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}) . \quad (2.25)$$

### 2.2.3 Spinpolarisierte Systeme

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme sowie die Kohn-Sham-Gleichungen lassen sich formal auch auf spinpolarisierte Systeme erweitern [9, 73, 87], das heißt Systeme, bei denen die Elektronenspins im Grundzustand entweder nur lokal oder im ganzen Kristall eine Vorzugsrichtung haben. Diese Vorzugsrichtung kann durch ein äußeres Magnetfeld aufgeprägt sein, aber wie zum Beispiel in antiferromagnetischem MnO auch spontan durch Austausch- und Korrelationseffekte im Kristall selbst entstehen. Beide Fälle können jedoch durch die gleichen Größen beschrieben werden [25]. Im folgenden Modell wird ausschließlich die Ankopplung eines externen Magnetfeldes an die Elektronenspins beschrieben. Eine Ankopplung an den Bahndrehimpuls der Elektronen beziehungsweise eine Spin-Bahn-Kopplung wird hiermit nicht beschrieben.

Wird der Hamilton-Operator um einen Term, der die Ankopplung eines äußeren Magnetfeldes an die Elektronenspins beschreibt erweitert, so erhält man

$$\hat{H}_v = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{U} ,$$

wobei  $\hat{T}_e$  und  $\hat{V}_{ee}$  wieder die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. deren Wechselwirkung miteinander bezeichnen. Der Operator des externen Potentials  $\hat{U}$  setzt sich jetzt aus dem Operator des skalaren Potentials  $\hat{V}$  und einem nichtskalaren Anteil zusammen, welcher die Ankopplung des magnetischen Feldes beschreibt. In quantenfeldtheoretischer Darstellung ergibt sich für den Operator des externen Potentials  $\hat{U}$

$$\hat{U} = \sum_{\alpha,\beta} \int d^3r \hat{\psi}^{\alpha\dagger}(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \mu_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\alpha\beta}) \hat{\psi}^{\beta}(\mathbf{r}) .$$

Hierbei beschreibt  $v(\mathbf{r})$  wieder das skalare externe Potential,  $\mu_0$  das Bohrsche Magneton,  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  das externe Magnetfeld und  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  den Vektor der Pauli-Matrizen. Weiterhin sind  $\alpha$  und  $\beta$  Spin-Indizes.

Dies kann unter Einführung der Operatoren der Ladungsdichte  $\hat{n}(\mathbf{r})$  und der Dichte des magnetischen Momentes  $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \hat{n}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \hat{\psi}^{\alpha\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \hat{n}^{+}(\mathbf{r}) + \hat{n}^{-}(\mathbf{r}) \\ \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) &= -\mu_0 \sum_{\alpha,\beta} \hat{\psi}^{\alpha\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\alpha\beta} \hat{\psi}^{\beta}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

auch als

$$\hat{U} = \int d^3r (v(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}) - \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}))$$

geschrieben werden.

Die Energie des Systems mit einem speziellen Potential  $v_0(\mathbf{r})$  und Magnetfeld  $\mathbf{B}_0(\mathbf{r})$

$$E_{v_0, \mathbf{B}_0}[n, \mathbf{m}] = F[n, \mathbf{m}] + \int d^3r (v_0(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \mathbf{B}_0(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}))$$

ist nun nicht mehr ein Funktional allein der Ladungsdichte  $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$  sondern hängt zusätzlich noch von drei weiteren Funktionen, nämlich den drei Komponenten der Dichte des magnetischen Moments  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$  ab. Speziell folgt für die  $z$ -Komponente von  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$

$$m_z(\mathbf{r}) = -\mu_0 (n^+(\mathbf{r}) - n^-(\mathbf{r})) \quad .$$

Werden nur kollineare Effekte betrachtet, so reduzieren sich die Abhängigkeit der Energie von vier auf zwei Funktionen, nämlich gerade  $n(\mathbf{r})$  und  $m_z(\mathbf{r})$ . Anstatt  $m_z(\mathbf{r})$  dient auch häufig die relative Spinpolarisation

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^-(\mathbf{r}) - n^+(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}$$

zur Beschreibung des kollinearen Systems. Die kollineare Näherung wird auch in dieser Diplomarbeit verwendet.

Geht das Magnetfeld gegen Null, so kann man mit Hilfe der Dichten  $n(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  beziehungsweise  $m_z(\mathbf{r})$  auch Systeme beschreiben, die auch bei nichtvorhandenem externen Magnetfeld im Grundzustand eine nichtverschwindende Spinpolarisation aufweisen.

Die Verallgemeinerung des Kohn-Sham-Verfahrens auf Systeme mit Spinpolarisation lautet für den kollinearen Fall [25]:

**KS** (Spinpolarisierte Systeme, kollinearer Fall). *Die exakten Grundzustands-Spindichten  $n^\alpha(\mathbf{r})$  eines wechselwirkenden Systems mit beliebigem externem Potential  $v(\mathbf{r})$  und externem Magnetfeld mit  $z$ -Komponente  $B_z(\mathbf{r})$  erhält man durch selbstkonsistentes Lösen des folgenden Gleichungssystems, wobei  $\alpha$  das Vorzeichen der Spinrichtung (+ und -) bezeichnet:*

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) - \alpha \mu_0 B^z(\mathbf{r}) + v_H([n]; \mathbf{r}) + v_{xc}^{\alpha}([n^+, n^-]; \mathbf{r}) \right\} \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\alpha} \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r})$$

mit den Spindichten

$$n^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i^{\alpha} |\phi_i^{\alpha}(\mathbf{r})|^2$$

und den Besetzungszahlen

$$\begin{array}{ll} \gamma_i^{\alpha} = 1 & : \varepsilon_i^{\alpha} < \mu^{\alpha} \\ 0 \leq \gamma_i^{\alpha} \leq 1 & : \varepsilon_i^{\alpha} = \mu^{\alpha} \\ \gamma_i^{\alpha} = 0 & : \varepsilon_i^{\alpha} > \mu^{\alpha} \end{array} \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i^{\alpha} = N^{\alpha} \quad , \quad N^+ + N^- = N \quad ,$$

wobei die chemischen Potentiale  $\mu^{\alpha}$  als thermodynamische Größen im Allgemeinen von  $B_z(\mathbf{r})$  abhängen und damit für die beiden Spinrichtungen verschieden sind. Die Austausch- und Korrelationspotentiale  $v_{xc}^{\alpha}([n^+, n^-]; \mathbf{r})$  sind dabei definiert als

$$\begin{aligned} v_{xc}^{\alpha}([n^+, n^-]; \mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[n^+, n^-]}{\delta n^{\alpha}(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta}{\delta n^{\alpha}(\mathbf{r})} (F_L[n^+, n^-] - T_L[n^+, n^-] - E_H[n]) \quad , \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} F_L[n^+, n^-] &= \inf_{\hat{D} \rightarrow (n^+, n^-)} \text{Spur} \left\{ \hat{D} (\hat{T}_e + \hat{W}) \right\} \quad \text{und} \\ T_L[n^+, n^-] &= \inf_{\hat{D} \rightarrow (n^+, n^-)} \text{Spur} \left\{ \hat{D} \hat{T}_e \right\} \end{aligned}$$

Erweiterungen der Liebischen Funktionale (2.9) und (2.24) auf spinpolarisierte Systeme sind. Insbesondere wird jetzt über alle Dichtematrizen  $\hat{D}$  variiert, die auf die beiden Spindichten  $n^{\alpha}$  führen.

Die Gesamtenergie des wechselwirkenden Systems folgt als Erweiterung von (2.25)

$$E_0 = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{i,0}^{\alpha} \varepsilon_{i,0}^{\alpha} - E_H[n_0] + E_{xc}[n_0^+, n_0^-] - \sum_{\alpha} \int d^3r n_0^{\alpha}(\mathbf{r}) v_{xc}^{\alpha}([n_0^+, n_0^-]; \mathbf{r}) .$$

## 2.3 Austausch- und Korrelationsfunktional

Formal ist mit dem Kohn-Sham-Ansatz, wie bereits gesagt, die Abbildung des wechselwirkenden Vielelektronensystems auf ein effektives Einteilchensystem erreicht worden. Auf die dabei definierte Austausch- und Korrelationsenergie  $E_{xc}[n^+, n^-]$ , beziehungsweise deren Potentiale  $v_{xc}^{\alpha}([n^+, n^-]; \mathbf{r})$ , wurde bisher nicht eingegangen, sondern sie wurden einfach als bekannt vorausgesetzt. Tatsächlich ist dafür jedoch keine explizite Darstellung bekannt und sie enthält im Allgemeinen sowohl lokale als auch nichtlokale Anteile. Es existieren jedoch verschiedene Näherungsverfahren, die in diesem Abschnitt behandelt werden sollen.

Ein anschaulicher Vergleich der verschiedenen Näherungen wird möglich durch Umformung des Ausdruckes für die Gesamtenergie des Systems mit Hilfe des so genannten Austausch- und Korrelationsloches [36]. Dieses soll zuerst eingeführt und eine sich daraus ergebende Summenregel diskutiert werden. Nach Behandlung der Hartree-Fock-Näherung, welche zwar nur Austausch beschreibt und darüber hinausgehende Korrelationen zwischen Elektronen vernachlässigt, jedoch dafür auch nichtlokale Anteile enthält, wird auf lokale (LSDA) und semilokale Näherungen (GGA), das heißt lokale Näherungen mit Gradientenkorrekturen, eingegangen. Abschließend werden noch zwei Typen von Mischfunktionalen behandelt. Zum einen sind das die LSDA+ $U$ - beziehungsweise GGA+ $U$ -Funktionalen, bei denen eine zusätzliche effektive intraatomare Wechselwirkung der Elektronen in Form zweier Parameter  $U$  und  $J$  addiert wird. Zum anderen werden Hybridfunktionalen vorgestellt, bei denen der Beitrag des Elektronenaustausches aus Anteilen (semi-)lokalen Austausches und Anteilen mit „echtem“ Elektronenaustausch im Sinne von Hartree-Fock konstruiert wird.

Im Folgenden wird allgemein von spinpolarisierten Systemen ausgegangen, jedoch mit Beschränkung auf den kollinearen Fall. Weiterhin soll das externe Magnetfeld gegen null gehen, in dem Sinne, dass zwar eine  $z$ -Richtung durch dieses definiert wird, dessen Beiträge zur Energie des Systems jedoch verschwinden. Aus diesem Grund wird der das externe Magnetfeld enthaltende Term im weiteren Verlauf, sowohl im Hamilton-Operator als auch in den sich daraus ergebenden Größen, nicht mehr explizit aufgeführt.

### 2.3.1 Austausch- und Korrelationsloch

Das von Gunnarsson und Lundqvist [36] eingeführte Austausch- und Korrelationsloch ermöglicht eine sehr anschauliche Beschreibung der Wechselwirkung des elektronischen Systems. Hierbei wird die Vielteilchen-Wechselwirkung, die vollständig in der nicht explizit bekannten XC-Energie steckt, abgebildet auf eine Wechselwirkung der Spindichten  $n^{\alpha}(\mathbf{r})$  mit einem Austausch- und Korrelationsloch  $n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Wenngleich auch dessen Form unbekannt ist, so ergibt sich hieraus eine wichtige Summenregel und andere Eigenschaften, die von allen Näherungen für die XC-Energie erfüllt werden müssen [25].

Die XC-Energie kann durch Einführung der Paarkorrelationsfunktion  $g^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  (siehe dazu auch Anhang A.) in der Form

$$E_{xc}[n^+, n^-] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^{\alpha}(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^{\beta}(\mathbf{r}') \left( g^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \right)$$

dargestellt werden. Da im Kohn-Sham-Formalismus die Austausch- und Korrelationsenergie (2.15) die Korrekturen zur kinetischen Energie zwischen nichtwechselwirkendem und wechsel-

wirkendem System enthält, muss hier ein Umweg über die so genannte adiabatische Verknüpfung (engl.: *adiabatic-connection*, siehe Anhang A.) gegangen werden. Die Paarkorrelationsfunktion  $g^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  stellt dann den Mittelwert über alle Kopplungskonstanten dar, das Ergebnis ist aber ansonsten analog. Wie der Name bereits sagt, steckt in  $g^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  die Korrelation zwischen den Spindichten, insbesondere gibt es also einen Beitrag für parallel und antiparallel ausgerichtete Spindichten. Man definiert außerdem das XC-Loch durch

$$n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{\beta}(\mathbf{r}') \left( g^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \right)$$

und erhält die Austausch- und Korrelationsenergie in der Form

$$E_{xc}[n^+, n^-] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^{\alpha}(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (2.26)$$

Anschaulich bedeutet das also, dass die Spindichte  $n^{\alpha}(\mathbf{r})$  am Ort  $\mathbf{r}$  mit dem den Aufpunkt umgebenden XC-Loch  $n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  wechselwirkt. Außerdem kann gezeigt werden, dass das XC-Loch die Summenregel

$$\int d^3r' n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta_{\alpha\beta} \quad (2.27)$$

erfüllt. Das XC-Loch ist also eigentlich nur bezüglich der Wechselwirkung zwischen Dichten gleicher Spinrichtung ein „Loch“, denn es beschreibt lediglich die Umverteilung der Spin-Dichten um den Aufpunkt, wobei der Spin-Dichte mit der gleichen Spinrichtung wie das Elektron am Aufpunkt natürlich insgesamt ein Elektron fehlt.

Speziell zur Diskussion der (semi-)lokalen Näherungen wird noch eine weitere Umformung von (2.26), nämlich

$$E_{xc}[n^+, n^-] = \sum_{\alpha} \int d^3r n^{\alpha}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([n^+, n^-]; \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

mit der Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron

$$\epsilon_{xc}([n^+, n^-]; \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \int d^3r' v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

gebraucht.

### 2.3.2 Hartree-Fock-Näherung

Die Behandlung der Hartree-Fock-Näherung in einem Abschnitt über das Austausch- und Korrelationsfunktional im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist eigentlich nicht ganz exakt. Zum einen beinhaltet die Hartree-Fock-Methode ausschließlich Austausch zwischen Elektronen derselben Spinrichtung, nicht jedoch darüber hinausgehende Korrelationen zwischen Elektronen gleicher oder unterschiedlicher Spinrichtung. Zum zweiten und wesentlicher baut die Hartree-Fock-Theorie nicht auf einer Variation der Ladungsdichte, sondern einer Variation der Wellenfunktion auf. Existiert, wie von Hohenberg und Kohn in ihrer ursprünglichen Formulierung angenommen, eine eindeutige Abbildung zwischen Grundzustand und Grundzustandsdichte, dann sollten sowohl Variation nach der Dichte als auch nach der Wellenfunktion auf denselben Grundzustand führen. Damit führt die Hartree-Fock-Näherung ebenfalls auf eine dem Kohn-Sham-Gleichungssystem ähnliche Form, welche sich analog lösen lässt [62].

Die Vielelektronen-Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  wird in der Hartree-Fock-Näherung als Slater-Determinante von orthonormierten Eielektronen-Wellenfunktionen  $\phi_i^{\alpha}(\mathbf{r})$  dargestellt [32, 94], wobei  $i$  die verschiedenen Orbitale nummeriert und  $\alpha$  wieder die Spinrichtung. Hierdurch ist

automatisch sichergestellt, dass die Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  antisymmetrisch ist. Die Energie des elektronischen Systems in einem derartigen Vielteilchen-Zustand ergibt sich gemäß

$$E^{HF}[\Psi] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha} \sum_i^{\infty} \gamma_i^{\alpha} \int d^3r \phi_i^{\alpha*}(\mathbf{r}) \Delta \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r n(\mathbf{r}) v_H([n]; \mathbf{r}) \\ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \iint d^3r d^3r' v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left| \sum_i^{\infty} \gamma_i^{\alpha} \phi_i^{\alpha*}(\mathbf{r}') \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) \right|^2 + \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) .$$

Mit  $\gamma_i^{\alpha}$  wurden dabei wieder die Besetzungszahlen des durch den Index  $i$  und die Spinrichtung  $\alpha$  ausgezeichneten Orbitals bezeichnet. Der Hartree-Term (zweiter Term) und der Beitrag des externen Potentials (letzter Term) sind, wie man leicht sieht, Funktionale der Gesamtladungsdichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} n^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_i^{\infty} \gamma_i^{\alpha} |\phi_i^{\alpha}(\mathbf{r})|^2 .$$

Die kinetische Energie wird hier, ebenso wie in der Kohn-Sham-Theorie, aus Einteilchen-Wellenfunktionen berechnet. Identifiziert man die Hartree-Fock-Orbitale also mit Kohn-Sham-Orbitalen, so ist die kinetische Energie offensichtlich identisch zu der kinetischen Energie  $T_S[n]$  der Kohn-Sham-Theorie.

Um schließlich auch die XC-Energie im Sinne einer Dichtefunktionaltheorie darzustellen, definiert man das Austauschloch

$$n_x^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta_{\alpha\beta} \frac{\left| \sum_i^{\infty} \gamma_i^{\alpha} \phi_i^{\beta*}(\mathbf{r}') \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) \right|^2}{n(\mathbf{r})}$$

und erhält somit wieder den Ausdruck (2.26), jedoch mit dem speziellen Fall  $n_{xc}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_x^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Weiterhin erfüllt das Austauschloch  $n_x^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  auch die Summenregel (2.27).

Der Vorteil der Hartree-Fock-Methode ist die nichtlokale Form des Austauschloches. Außerdem löscht sich die so genannte „Selbstwechselwirkungs-Energie“, welche bei  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  im Hartree-Term auftritt und einer physikalisch nicht sinnvollen Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst entspricht durch einen identischen Beitrag im Austauschterm exakt aus. Andererseits kann die Gesamtenergie in Hartree-Fock-Näherung lediglich als obere Grenze für die echte Gesamtenergie gelten, da hier über den Austausch hinausgehende Korrelationen vollständig vernachlässigt werden und deshalb das Coulomb-Potential nicht so stark vom Elektronengas abgeschirmt wird, wie es in Festkörpern eigentlich der Fall ist. Dies führt zu einer Überschätzung der Wechselwirkungen und äußert sich zum Beispiel auch in deutlich größeren Bandlücken als experimentell tatsächlich gemessen werden. [3]

### 2.3.3 (Semi-)Lokale Näherungen

#### Die Lokale Spindichte-Approximation (LSDA)

Zuerst soll auf die Lokale Spindichte-Approximation (LSDA, engl.: *local spin-density approximation*) eingegangen werden. Diese ist eine Erweiterung der Lokalen Dichte-Approximation (LDA, engl.: *local density approximation*), welche bereits von Hohenberg und Kohn in ihrer Arbeit zur Dichtefunktionaltheorie [45] vorgeschlagen wurde. Hierbei wird die Austausch- und Korrelationenergie pro Teilchen  $\epsilon_{xc}([n^+, n^-]; \mathbf{r})$  an jedem Ort  $\mathbf{r}$  durch die Austausch- und Korrelationenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases  $\epsilon_{xc}^{hom}([n_0^+, n_0^-])$  mit den Spindichten  $n_0^{\alpha}$  ersetzt. Dies erscheint zumindest für nicht allzu stark variierende Dichten gerechtfertigt.

Man erhält somit

$$\epsilon_{xc}^{LSDA}([n^+, n^-]; \mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}([n_0^+, n_0^-]) \Big|_{n_0^\alpha \rightarrow n^\alpha(\mathbf{r})}$$

$$E_{xc}^{LSDA}[n^+, n^-] = \sum_{\alpha} \int d^3r n^{\alpha}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}([n^+, n^-]; \mathbf{r}) . \quad (2.29)$$

Auch für das homogene Elektronengas ist die Angabe einer expliziten Form für die XC-Energie pro Elektron  $\epsilon_{xc}^{hom}([n_0^+, n_0^-])$  nicht trivial und es werden verschiedene Parametrisierungen hierfür angegeben. Üblicherweise zerlegt man die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron  $\epsilon_{xc}^{LSDA}$  noch in eine Summe

$$\epsilon_{xc}^{LSDA} = \epsilon_x^{LSDA} + \epsilon_c^{LSDA}$$

aus Austausch-  $\epsilon_x^{LSDA}$  und Korrelationsanteil  $\epsilon_c^{LSDA}$ , wobei der Austauschanteil explizit aus der Hartree-Fock-Theorie abgeleitet werden kann [9]. Für den Korrelationsanteil ist dies nicht möglich, jedoch können mittels numerischer Rechnungen Parametrisierungen dafür gefunden werden.

Eine sehr häufig verwendete Parametrisierung für nichtspinpolarisierte Systeme wurde von Hedin et al. [40, 39] gegeben. Diese wurde durch von Barth und Hedin [9] auf spinpolarisierte Systeme erweitert. Spätere Parametrisierungen, zum Beispiel die von Gunnarsson und Lundqvist [36] oder von Perdew und Zunger [81], dienten vor allem der verbesserten Beschreibung von Korrelation. Um dies zu erreichen verwenden beispielsweise Perdew und Zunger [81] Ergebnisse aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen von Ceperley et al. [17, 18].

Diese Näherung ist formal exakt für das homogene Elektronengas und sollte für Systeme mit gering variierenden Spindichten weiterhin gute Ergebnisse liefern. Reale Systeme haben häufig stark schwankende Ladungsdichten, dennoch werden sie meist gut durch die LSDA beschrieben. Ein Argument welches häufig als Begründung angebracht wird ist, dass die Austausch- und Korrelationsenergie durch das sphärische Mittel des Austausch- und Korrelationsloches bestimmt ist. Das Austausch- und Korrelationsloch hat in LSDA gerade sphärische Symmetrie und scheint eine gute Näherung zu sein [36, 25]. Ein weiteres Argument ist, dass zwar die Austausch- und Korrelationsenergie jeweils für sich zum Teil große Abweichungen aufweisen, sich die Fehler aber insgesamt recht gut kompensieren [36, 25, 63].

### Gradientenkorrekturen (GGA)

Da viele Materialsysteme sehr stark schwankende Ladungsdichten aufweisen mit hohen Dichten im Bereich der Atomrümpfe sowie entlang von Bindungsachsen und fast verschwindender Dichte in den Zwischenräumen wurde die Lokale Spindichte-Approximation um Gradientenkorrekturen erweitert. Diese ursprünglichen Gradientenerweiterungen (GEA, engl.: *gradient expansion approximation*) wurden bereits von Kohn und Sham vorgeschlagen [51]. Sie erwiesen sich jedoch als sehr problematisch [61], da die Gradienten in realen Systemen häufig sehr groß sind, die Darstellung (2.29) und Erweiterungen ausgehend davon aber nur für schwach variierende Dichten gültig sind [77, 84]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass in GEA die wichtige Summenregel (2.27) nicht erfüllt ist [82]. Die Ursache hierfür ist das Auftreten ungedämpfter langreichweitiger Oszillationen im XC-Loch, sodass das Integral (2.27) nicht definiert ist [82]. Durch „Abschneiden“ der langreichweitigen Anteile und Einführen von Generalisierten Gradienten-Approximationen (GGA, engl.: *generalized gradient approximations*) kann dieses Problem gelöst werden. Auch hier ist die Art der Parametrisierung wieder nicht eindeutig und verschiedene Parametrisierungen zielten oft darauf ab weitere, über (2.27) hinausgehende, Eigenschaften des echten XC-Loches mit einzubeziehen. Formal lässt sich (2.29) erweitern zu

$$E_{xc}^{GGA}[n^+, n^-, \nabla n^+, \nabla n^-] = \sum_{\alpha} \int d^3r n^{\alpha}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}([n^+, n^-, \nabla n^+, \nabla n^-]; \mathbf{r}) .$$

Erste Parametrisierungen, wie die von Perdew und Wang (PW86) [84] sowie Becke (B88) [12] enthielten nur Gradientenkorrekturen für den Austauschanteil, da dessen Beitrag zur Gesamtenergie am größten ist. Spätere Parametrisierungen, wie die von Perdew und Wang (PW91) [80] und Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [78], beinhalten außerdem Gradientenkorrekturen für den Korrelationsanteil. Trotz der verschiedenen Parametrisierungen ergeben sich für viele Systeme meist ähnliche Energien [83]. Dass die verschiedenen Parametrisierungen dennoch nicht identisch sind und in manchen Systemen deutliche Unterschiede sichtbar werden, zeigen zum Beispiel Mattsson et al. [63]. Für diese Diplomarbeit wurde die GGA-Parametrisierung PW91 [80] verwendet, die verwendeten Hybridfunktionale bauen jedoch auf der Parametrisierung PBE [78] auf.

### 2.3.4 Zusätzliche intraatomare Coulomb-Abstoßung

Wie bereits erwähnt ist der Startpunkt für die Konstruktion der (semi-)lokalen LSDA- und GGA-Funktionale das homogene Elektronengas und obwohl reale Systeme sehr starke Schwankungen in den Ladungsdichten aufweisen, liefern sie auch hier häufig gute Ergebnisse. Bei der Behandlung von Systemen mit sehr stark lokalisierten Elektronen, wie zum Beispiel Übergangsmetallen (*d*-Elektronen) oder den Seltenerdmetallen (*f*-Elektronen), ist diese Herangehensweise jedoch nicht mehr gerechtfertigt. Hier kommen verstärkt nichtlokale intraatomare Wechselwirkungen der lokalisierten Elektronen zum Tragen, welche von den (semi-)lokalen Näherungen nicht beschrieben werden. Dies äußert sich unter anderem dadurch, dass die im Hartree-Term auftauchende Selbstwechselwirkungs-Energie sehr stark orbitalabhängig wird. Da LSDA und GGA aber die Selbstwechselwirkung ausschließlich abhängig von den lokalen Spindichten bzw. deren Gradienten korrigieren, wird die tatsächliche Selbstwechselwirkungs-Energie nur noch schlecht kompensiert.

Anisimov et al. konnten zeigen, dass sich die Ergebnisse aus den (semi-)lokalen Näherungen in Systemen mit starker Elektronenlokalisation deutlich verbessern lassen, wenn man den Hamilton-Operator um einen Hubbard-Term erweitert [4, 59, 3]. Die Annahme hierbei ist, dass *s*- und *p*-Orbitale weiterhin gut durch die (semi-)lokalen Näherungen beschrieben werden und der Korrekturterm ausschließlich auf die stark lokalisierten *d*- oder *f*-Orbitale in Form einer zusätzlichen effektiven Coulomb-Abstoßung wirken muss. Hierbei tritt eine Doppelzählung auf, da bereits in LSDA oder GGA ein Teil dieser Wechselwirkung richtig beschrieben wird und diese Doppelzählung muss entsprechend wieder von der Gesamtenergie abgezogen werden. Idealerweise verändert also diese zusätzliche effektive Coulomb-Abstoßung die Gesamtenergie des Systems nicht, sondern beeinflusst lediglich die Lage *d*- beziehungsweise *f*-artiger Energiebänder relativ zu *s*- und *p*-artigen Bändern. Weiterhin konnten Anisimov et al. zeigen, dass die von ihnen vorgeschlagene Korrektur unter gewissen Voraussetzungen als Näherung zu der auf Vielteilchen-Störungstheorie aufbauenden GW-Approximation aufgefasst werden kann. Beide Ansätze sind letztlich Hartree-Fock-artige Theorien [3].

Der ursprünglich von Anisimov et al. vorgeschlagene Korrekturterm beinhaltet zwei Parameter *U* und *J*, welche richtungsabhängig eingehen [4]. Hierbei repräsentiert *U* einen klassischen Hartree-Beitrag und *J* einen Austauschanteil, wobei der Parameter *U* durch

$$U = E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n)$$

definiert ist und der Energie entspricht, die es kostet zwei Elektronen im selben *d*-Orbital zu platzieren. In dieser Diplomarbeit wird jedoch der vereinfachte Ansatz von Dudarev et al. [26] verwendet, in welchen nur noch die Differenz der sphärischen Mittel von *U* und *J* eingeht. Der Korrekturterm der Gesamtenergie ist hier gegeben durch

$$\Delta E^{U,J} = \frac{U - J}{2} \sum_{\alpha} (\text{Spur} \{n_d^{\alpha}\} - \text{Spur} \{n_d^{\alpha} n_d^{\alpha}\}) ,$$

mit der Dichtematrix  $n_d^\alpha$  der  $d$ - beziehungsweise  $f$ -Elektronen mit der Spinrichtung  $\alpha$  ist. Für das effektive Potential folgt

$$\Delta V^{U,J}(m, m', \alpha) = (U - J) \left( \frac{1}{2} \delta_{mm'} - \rho_{mm'}^\alpha \right) ,$$

wobei  $m$  und  $m'$  die verschiedenen  $d$ - beziehungsweise  $f$ -Orbitale nummerieren. Die Näherung von Dudarev et al. wird auch als vollständig lokalisierter Grenzfall (engl.: *fully localized limit*, [85]) bezeichnet, da die verwendete Korrektur für die Doppelzählung nur für den Grenzfall exakt ist, dass die Besetzungszahlen  $\gamma_m^\alpha$  des Orbitals  $m$  entweder genau 0 oder 1 sind und nichtganzzahlige Besetzungszahlen nicht vorkommen [85]. Eine wichtige Folge hiervon ist, dass bei Systemen mit nichtganzzahligen Besetzungszahlen der entsprechenden Orbitale  $\Delta E^U$  nicht verschwindet, sondern positiv ist [85], was zu einer Erhöhung der Gesamtenergie führt. Die Wirkung der zusätzlichen Coulomb-Abstoßung auf die  $d$ - beziehungsweise  $f$ -Orbitale äußert sich derartig, dass besetzte Orbitale energetisch etwa um  $U/2$  nach unten, unbesetzte Orbitale hingegen etwa um  $U/2$  nach oben verschoben werden, sodass sich der Abstand zwischen unbesetzten und besetzten Bändern insgesamt etwa um  $U$  vergrößert. Auf alle anderen Orbitale wirkt die zusätzliche Coulomb-Abstoßung nur indirekt über die veränderten Spindichten, sodass  $s$ - und  $p$ -artige Bänder praktisch kaum verschoben werden.

Ein großes Problem dieser Methode ist, dass die Parameter  $U$  und  $J$  beziehungsweise deren Differenz *a priori* beliebig und damit die Ergebnisse nicht mehr parameterunabhängig sind. Mit einer Superzellenmethode und Zwangsbedingungen (engl.: *constrained LSDA*) lässt sich jedoch ein Wert für  $U$  berechnen [4]. [4] berechnete so Werte von  $U=6,9$  eV und  $J=0,86$  eV, so dass sich ein effektiver Wert von  $U - J \approx 6$  eV ergibt. Motiviert man die LSDA+ $U$ -Methode als Näherung zur GW-Approximation, so kann  $U$  ebenfalls über die Responsefunktion berechnet werden, was jedoch sehr aufwändig ist [3].

Da im Ansatz von Dudarev et al. [26] nur die Differenz  $U - J$  von Bedeutung ist, wird in dieser Diplomarbeit einfach  $J=0$  gesetzt und im Weiteren nur noch  $U$  anstatt  $U - J$  verwendet. Um den Einfluss von  $U$  zu untersuchen, werden in dieser Diplomarbeit verschiedene Werte von  $U$  zugelassen und diskutiert.

### 2.3.5 Hybridfunktionale

Ein weiterer Ansatz um stark lokalisierte Systeme zu behandeln, ist eine direkte Verknüpfung des Hartree-Fock-Ansatzes mit lokalen Näherungen zur Dichtefunktionaltheorie mittels sogenannter Hybrid-Funktionale. Die Grundidee hierbei ist, einen Teil des lokalen Austausches aus LSDA durch Austausch im Sinne von Hartree-Fock zu ersetzen, jedoch die volle lokale Korrelation aus LSDA beizubehalten. Im Rahmen der bereits angesprochenen Methode der adiabatischen Verbindung (siehe auch Anhang A.) lässt sich die echte Austausch- und Korrelationsenergie durch ein Integral über Kopplungskonstanten  $\lambda$  darstellen

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda E_{xc,\lambda} .$$

Becke zeigte 1993 explizit, dass im Grenzfall  $\lambda=0$  gerade  $E_{xc,0} = E_x^{HF}$  gilt, wobei  $E_x^{HF}$  Austausch im Sinne von Hartree-Fock ist [13] und die Slater-Determinante aus den Kohn-Sham-Eigenfunktionen konstruiert wird. Weiterhin argumentierte Becke, dass im Grenzfall vollständiger Kopplung  $\lambda=1$   $E_{xc,1}$  gut durch die (semi-)lokalen Näherungen zur Dichtefunktionaltheorie, also zum Beispiel  $E_{xc}^{GGA}$ , beschrieben wird. Im Folgenden sei vereinbart, dass GGA stellvertretend für die (semi-)lokalen Näherungen gebraucht wird. Becke schlug vor, die echte XC-Energie durch das arithmetische Mittel beider Grenzfälle zu approximieren

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} (E_x^{HF} + E_{xc}^{GGA}) .$$



Von Perdew et al. wurde später ein allgemeineres Modell zur Näherung von  $E_{xc,\lambda}$

$$E_{xc,\lambda} \approx E_{xc,\lambda}^{GGA} + (E_x^{HF} - E_x^{GGA}) (1 - \lambda)^{n-1}$$

vorgeschlagen [79], mit  $E_x^{GGA} = E_{xc,0}^{GGA}$ . Hieraus ergibt sich direkt

$$E_{xc} \approx E_{xc}^{GGA} + \frac{1}{n} (E_x^{HF} - E_x^{GGA}) .$$

Das optimale  $n$  ergibt sich nun als niedrigste Ordnung einer Reihenentwicklung für das exakte  $E_{xc,\lambda}$ , welche dessen  $\lambda$ -Abhängigkeit am besten beschreibt [79]. Für  $n=2$  und wenn  $E_{xc,\lambda}^{GGA}$  linear in  $\lambda$  ist, ergibt sich wieder die Form von Becke. Perdew et al. zeigten weiterhin anhand einfacher Überlegungen, dass für Valenzelektronen  $n=4$  den Verlauf von  $E_{xc,\lambda}$  am besten beschreibt, während  $n=2$  eher für Rumpfelektronen, das heißt für Regionen mit sehr hoher Ladungsdichte, geeignet ist [79]. Andere Überlegungen von Ernzerhof et al. [29] führten auf Mischungskoeffizienten, welche nicht mehr nur durch  $1/n$  gegeben sind, sondern beliebige Werte zwischen 0 und  $1/2$  annehmen können. Da der Mischungskoeffizient engl.: *a priori* beliebig zwischen 0 und  $1/2$  gewählt werden kann, sind auch die Hybridfunktionale streng genommen nicht mehr parameterunabhängig. Aufgrund der Überlegungen von Perdew et al. [79], sowie der engl.: *a posteriori* gefundenen guten Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, kann jedoch  $n=4$  als sinnvoller Wert für viele Materialsysteme angenommen werden.

Ein Spezialfall dieses Modells ist das so genannte PBE0-Funktional [1], welches als die Parametrisierung von PBE von Perdew et al. für die GGA sowie ein  $n=4$  verwendet

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_x^{PBE}) .$$

Aufbauend auf dem PBE0-Funktional entwickelten Heyd et al. das Funktional HSE03 [42, 41, 43], welches in der Form

$$E_{xc}^{HSE03} = \frac{1}{4} E_x^{HF,KR} + \frac{3}{4} E_x^{PBE,KR} + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE}$$

angegeben werden kann. Das Coulomb-Potential wird mittels Gewichtung mit einer Gaußschen Fehlerfunktion bzw. deren Komplementärfunktion in einen kurzreichweitigen (*KR*) und einen langreichweitigen (*LR*) Anteil zerlegt. Der langreichweitige Anteil des Hartree-Fock-Austausches wird anschließend ersetzt durch einen entsprechenden Anteil semilokalen Austausches, wodurch ein schnelleres Abfallen des Hartree-Fock-Austausches, also effektiv eine Abschirmung (engl.: *screening*) dieses Anteils erreicht wird. Das HSE03-Funktional findet in dieser Diplomarbeit Verwendung. Arbeiten von Fuchs et al. [34] und Rödl et al. [90, 91] haben gezeigt, dass mit dem HSE03-Funktional errechnete Bandstrukturen bereits sehr nahe an den im Rahmen der GW-Approximation bestimmten Quasiteilchenergebnissen liegen.

### 2.3.6 Vergleich der verschiedenen Funktionale

Während die Hartree-Fock-Näherung nichtlokalen Austausch gut beschreibt, jedoch darüber hinausgehende Korrelation vernachlässigt, verhalten sich die (semi-)lokalen Näherungen genau umgekehrt. Eine „Mischung“ beider Grenzfälle lässt daher verbesserte Ergebnisse erwarten. Das dieses Vorgehen möglich ist, wird insbesondere durch die Darstellung mittels adiabatischer Verknüpfung deutlich, aus der die Hybridfunktionale abgeleitet wurden. Auch für die Verwendung der (semi-)lokalen Näherungen mit Berücksichtigung einer zusätzlichen effektiven intraatomaren Coulomb-Abstoßung  $U$  kann eine starke Ähnlichkeit zu den Hybridfunctionalen gezeigt werden [3], wobei die hier nötige Rechenzeit deutlich geringer ausfällt als bei Hybridfunctionalen.

	HF	LSDA/GGA	LSDA/GGA+ <i>U</i>	PBE0/HSE03
nichtlokal	✓	✗	✓	✓
Korrelation	✗	✓	✓	✓
parameterunabhängig	✓	✓	(✗)	(✓)
Rechenzeit	✗	✓	✓	✗

**Tabelle 2.1:** Vergleich der verschiedenen Funktionale.

## 2.4 Konzepte der numerischen Berechnung

Während in den vorhergehenden Abschnitten die rein theoretischen Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie und die aufgrund der Unkenntnis über das Austausch- und Korrelationsfunktional dafür notwendigen Näherungen im Mittelpunkt standen, handelt dieser Abschnitt von der Implementierung der Dichtefunktionaltheorie in Computerprogrammen. Auch hierbei sind zusätzliche Näherungen und Umformungen notwendig, jedoch nun vorrangig mit dem Ziel schnelle und effiziente Algorithmen zu entwerfen und die Genauigkeit der Rechnung zu erhöhen. Die wichtigsten Techniken sollen hier deshalb vorgestellt werden.

### 2.4.1 Näherung unveränderlicher Ionenrümpfe

Die Dichtefunktionaltheorie nach Hohenberg und Kohn und der Kohn-Sham-Algorithmus haben das Vielteilchenproblem bereits soweit vereinfacht, dass reale Systeme prinzipiell numerisch behandelbar sind. Betrachtet man zum Beispiel ein einzelnes Siliziumatom, so hat man ein System mit 14 Elektronen zu lösen und aber schon für einfache Verbindungen kann die Anzahl an zu behandelnden Elektronen so groß sein, dass eine numerische Rechnung sehr aufwendig wird. Tatsächlich werden jedoch Bindungs- und elektronische Eigenschaften vor allem durch die Wechselwirkungen der Valenzelektronen bestimmt. Beim Übergang von freien Atomen zum Festkörper werden diese Orbitale daher auch am stärksten beeinflusst und es bilden sich breite Energiebänder aus. Elektronenorbitale, die energetisch deutlich unter den Orbitalen der Valenzelektronen liegen und sich kaum mit anderen Orbitalen überlappen, verändern sich dagegen beim Übergang von freien Atomen zum Festkörper kaum und werden auch im Festkörper meist noch gut durch Atomorbitale beschrieben (siehe dazu auch Abbildung 2.4).

Dieser Umstand motiviert eine Aufteilung aller Elektronen eines Atoms in Rumpf- und Valenzelektronen und die Annahme, dass die Ladungsdichte der Rumpfelektronen unabhängig von der Umgebung des Atoms, also insbesondere vom Vorhandensein etwaiger Bindungen, ist. Die Gesamtladungsdichte  $n$  wird somit in eine Summe

$$n = n_R + n_V$$

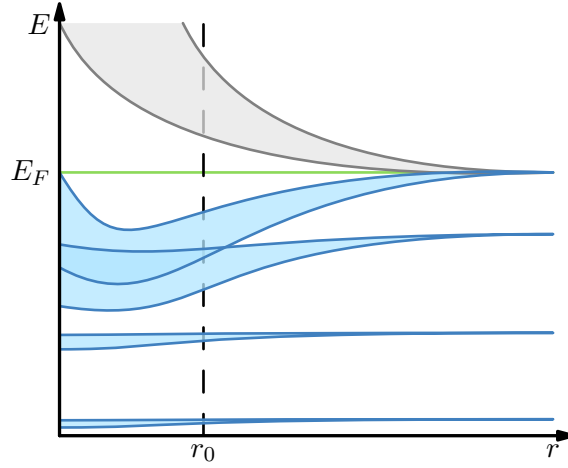
aus Rumpf-  $n_R$  und Valenzladungsdichte  $n_V$  und ebenso das effektive Kohn-Sham-Potential

$$\begin{aligned} v_S(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + v_H([n]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n]; \mathbf{r}) \\ &= v_{Ion}([n_V, n_R]; \mathbf{r}) + v_H([n_V]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_V]; \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

in ein ionisches Potential sowie das Hartree- und XC-Potential der Valenzelektronen zerlegt. Das ionische Potential ist hierbei durch

$$v_{Ion}([n_V, n_R]; \mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H([n_R]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_V, n_R]; \mathbf{r}) - v_{xc}([n_V]; \mathbf{r})$$

mit dem externen Potential (hier das Coulomb-Potential der Kerne)  $v(\mathbf{r})$ , dem Hartree-Potential der Rumpfelektronen  $v_H([n_R]; \mathbf{r})$  sowie der Differenz  $v_{xc}([n_V, n_R]; \mathbf{r}) - v_{xc}([n_V]; \mathbf{r})$  zwischen dem XC-Potential der vollen Ladungsdichte  $v_{xc}([n_V, n_R]; \mathbf{r})$  und dem XC-Potential der



**Abbildung 2.4:** Ausbildung von Energiebändern in Festkörpern.

Sind die Atome unendlich weit von einander entfernt so existieren nur atomare Niveaus (rechts). Wird ihr Abstand jedoch klein genug, sodass sich die Orbitale der Valenzelektronen überlappen, so bilden sich breite Energiebänder aus. Energetisch tief liegende Niveaus sind selbst im Gleichgewichtsabstand  $r_0$  der Atome im Festkörper meist so stark in Kernnähe lokalisiert, dass diese kaum mit anderen Orbitalen überlappen. Diese Niveaus sind daher kaum verbreitert und werden weiterhin gut durch atomare Orbitale beschrieben.

Valenzelektronendichte  $v_{xc}([n_V]; \mathbf{r})$  gegeben. Da das Austausch- und Korrelationspotential im Gegensatz zum klassischen Hartree-Potential nicht linear in der Ladungsdichte ist, ist diese Differenz im Allgemeinen vom XC-Potential der Rumpfelektronendichte  $v_{xc}([n_R]; \mathbf{r})$  verschieden und nur im Fall nicht überlappender Rumpf- und Valenzorbitale identisch zu  $v_{xc}([n_R]; \mathbf{r})$ . Die Abweichung der Differenz von  $v_{xc}([n_R]; \mathbf{r})$  nennt man nichtlineare Rumpfkorrektur.

Nimmt man an, dass die nichtlineare Rumpfkorrektur verschwindet und dass sich außerdem Rumpforbitale verschiedener Ionen nicht überlappen, so hängt das Potential der Ionen  $v_{Ion}([n_V, n_R]; \mathbf{r}) = v_{Ion}([n_{R,I}^{Atom}]; \mathbf{r})$  nur noch von den Rumpfelektronendichten der einzelnen Ionen  $I$  ab, welche durch die Rumpfladungsdichten freier Atome  $n_{R,I}^{Atom}$  genähert werden können. Das Potential der Ionen lässt sich damit als Summe über Potentiale unabhängiger Ionen

$$v_{Ion}([n_{R,I}^{Atom}]; \mathbf{r}) = \sum_I \{v_{eK,I}(Z_I, \mathbf{r}, \mathbf{R}_I) + v_H([n_{R,I}^{Atom}]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_{R,I}^{Atom}]; \mathbf{r})\} \quad (2.31)$$

schreiben. Dabei wurde außerdem das externe Potential  $v(\mathbf{r})$  in eine Summe über die Coulomb-Potentiale  $v_{eK,I}(Z_I, \mathbf{r}, \mathbf{R}_I)$  eines Elektrons im elektrostatischen Feld des Kerns  $I$  am Ort  $\mathbf{R}_I$  mit der Kernladungszahl  $Z_I$  zerlegt.

Aus (2.30) zusammen mit (2.31) folgt dann wieder ein Kohn-Sham-System, allerdings nur noch für die Valenzelektronen. Die Auswertung der Gesamtenergie in dieser Näherung ist aufgrund der Aufspaltung in Rumpf- und Valenzelektronen etwas komplizierter, da die kinetische Energie der Rumpfelektronen, im Unterschied ihrer potentiellen Energie, sehr stark von den Bindungsverhältnissen abhängt. Tatsächlich kompensieren sich die hierbei entstehenden Fehler aber recht gut mit Fehlern die durch die noch zu besprechende Pseudopotential-Methode entstehen.

Da die Rumpfladungsdichten  $n_{R,I}^{Atom}$  unabhängig sind, muss eine selbstkonsistente Allelektronenrechnung nur einmal für freie Atome durchgeführt und das ionische Potential konstruiert werden. Danach ist zur Berechnung von Grundzustandseigenschaften von Verbindungen nur noch die selbstkonsistente Behandlung der Valenzelektronen notwendig, was zu einer deutlichen Reduktion des numerischen Aufwandes führt. Da die Ladungsdichte der Rumpfelektronen

quasi „eingefroren“ wird, wird diese Näherung auf Englisch auch als *frozen-core approximation* bezeichnet.

### 2.4.2 Entwicklung nach ebenen Wellen und Pseudopotentiale

Aufgrund der Periodizität idealer Kristalle und der damit verbundenen Periodizität aller zur Lösung des Kohn-Sham-Systems wichtigen Eigenschaften, wie Potentialen und Wellenfunktionen, bietet es sich an, das Problem im reziproken Raum zu behandeln und die Wellenfunktionen in einer Basis von ebenen Wellen

$$\phi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \chi_{\mathbf{k}\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad (2.32)$$

$$\chi_{\mathbf{k}\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq |\mathbf{G}_{cut}|$$

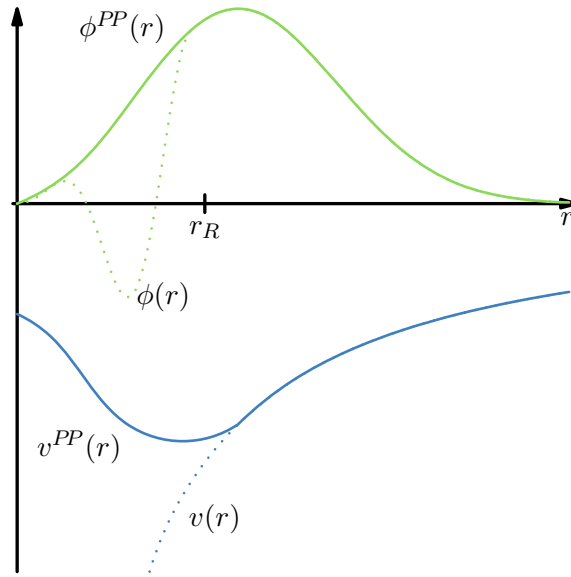
zu entwickeln, wobei  $\nu$  der Bandindex,  $\mathbf{k}$  Vektoren innerhalb der Brillouin-Zone und  $\mathbf{G}$  reziproke Gittervektoren sind. Weiterhin sind  $c_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  die Entwicklungskoeffizienten für die orthonormierten ebenen Wellen  $\chi_{\mathbf{k}\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ . Die Größe des Basissatzes wird hierbei durch den sogenannten *cut-off*-Wellenvektor  $\mathbf{G}_{cut}$  beziehungsweise die diesem Wellenvektor entsprechende *cut-off*-Energie  $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G}_{cut}|^2$  bestimmt, welche dem größten zur korrekten Beschreibung nötigen Wellenvektor entsprechen. Besonders im Bindungsbereich zwischen den Atomen sind die Wellenfunktionen im realen Raum relativ glatt, so dass eigentlich ebene Wellen mit relativ kleinen Wellenvektoren zur Beschreibung ausreichen sollten. Das singuläre Coulomb-Potential führt jedoch andererseits in Kernnähe zu starken Oszillationen der Wellenfunktionen im realen Raum, was einen deutlich größeren Basissatz an ebenen Wellen zur korrekten Beschreibung und damit einen höheren numerischen Aufwand bedeuten würde. Das Problem lässt sich durch Einführung von Pseudowellenfunktionen und Pseudopotentialen lösen. Die Pseudopotentiale sind in Kernnähe nicht singulär und führen somit auf in Kernnähe glattere Pseudowellenfunktionen und damit einen kleineren nötigen Basissatz (siehe Abbildung 2.5).

Die wichtigste Forderung an Pseudopotentiale ist, dass sie außerhalb des Rumpfradius  $r_R$  die „echten“ Wellenfunktionen reproduzieren. Dies steht im Zusammenhang mit der Transferabilität des Pseudopotentials, aber auch mit der Größe des zur numerischen Berechnung nötigen Basissatzes. Der Rumpfradius  $r_R$  sollte in der Regel so klein gewählt werden, dass sich die Rumpfradien zweier unterschiedlicher Atome in der Bindung nicht überschneiden. Eine hohe Transferabilität auf verschiedene Bindungssituationen ist also durch einen kleinen Rumpfradius gewährleistet. Dadurch erhöht sich in der Regel aber die „Härte“ des Pseudopotentials, das heißt die Wellenfunktion wird nur in einem sehr kleinen Bereich um den Atomkern geglättet und ein größerer Basissatz ist für die numerische Behandlung nötig. Ein großer Rumpfradius andererseits führt zwar zu „weiche“ (glattere) Wellenfunktionen in einem weiteren Bereich um den Kern und damit zu kleineren notwendigen Basissätzen, aber auch zu einer geringeren Transferabilität [62]. Weiterhin fordert man, dass die sich aus den Pseudowellenfunktionen und dem Pseudo-Hamilton-Operator ergebenden Energieeigenwerte mit den Energieeigenwerten der Allelektronenrechnung übereinstimmen und häufig auch, dass die Norm der Pseudowellenfunktion erhalten wird.

Da sich für jede durch die Haupt- und Nebenquantenzahlen  $n$  und  $l$  gegebene Wellenfunktion ein unterschiedliches Pseudopotential ergibt, kann man das gesamte Pseudopotential mit Hilfe von Projektoren auf die entsprechenden Wellenfunktionen in der Form

$$v^{PP}(\mathbf{r}) = \sum_{n,l,m} v_{nl}^{PP}(\mathbf{r}) |nlm\rangle \langle nlm|$$

darstellen.



**Abbildung 2.5:** Schematischer Vergleich von Coulomb-Potential und Pseudopotential.

Pseudopotential  $v^{PP}(\mathbf{r})$  und Coulomb-Potential  $v(\mathbf{r})$  müssen nur außerhalb des Rumpfbereiches  $\mathbf{r} > \mathbf{r}_R$  übereinstimmen. Für  $\mathbf{r} \rightarrow 0$  besitzt das Pseudopotential, im Gegensatz zum Coulomb-Potential, keine Singularität. Aus diesem Grund zeigt die Pseudowellenfunktion im Vergleich zur echten Wellenfunktion auch keine Oszillationen für  $\mathbf{r} < \mathbf{r}_R$ .

Verschiedene Ansätze zur Konstruktion von Pseudopotentialen stammen zum Beispiel von Antončik [5], Phillips und Kleinman[86], Bachelet, Haman und Schlüter [6], Kleinman und Bylander [50], Vanderbilt [100] sowie Troullier und Martins [99, 98, 97].

Eine Verallgemeinerung der Pseudopotential-Idee wird durch die PAW-Methode (engl.: *projector augmented-wave method*) von Blöchl erreicht [14]. Hierbei wird im Unterschied zur Pseudopotentialmethode noch eine eindeutige lineare Transformation zwischen Pseudowellenfunktion und der echten Wellenfunktion definiert, so dass zum einen Pseudowellenfunktionen zur effizienten numerischen Behandlung verwendet werden können, die echte Wellenfunktion aber anschließend aus der Pseudowellenfunktion rekonstruiert werden kann.

### 2.4.3 Integration im reziproken Raum

Bei der Lösung des Kohn-Sham-Systems im reziproken Raum treten zwangsläufig Integrale über die Brillouin-Zone auf. Diese müssen in numerischen Rechnungen diskretisiert und als Summen behandelt werden. Um auch hierbei den Aufwand so gering wie möglich zu halten, sind mehrere Dinge wichtig.

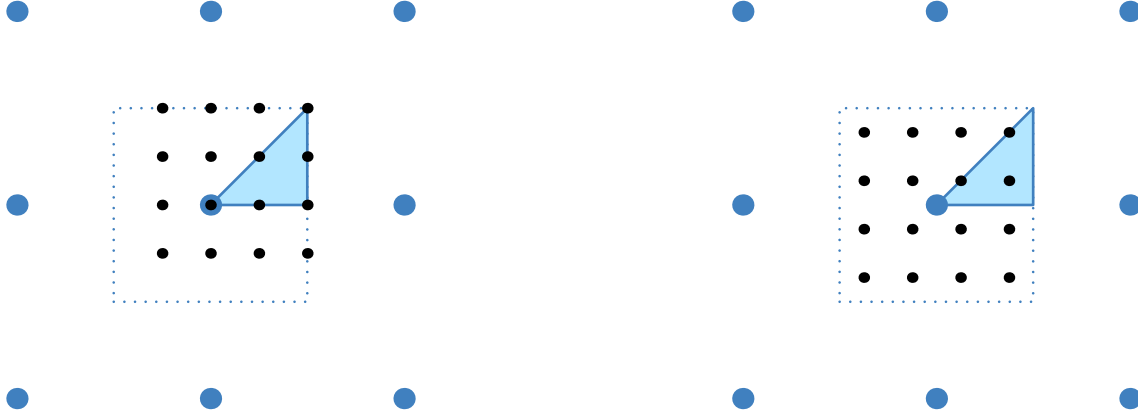
Zuerst sollte eine dem Problem entsprechende primitive Elementarzelle gewählt werden. Zum zweiten sollte nach Möglichkeit auch eine primitive Elementarzelle mit hoher Symmetrie im realen Raum verwendet werden, da diese auch auf eine hochsymmetrische Zelle im reziproken Raum führt. Beides zusammen führt nun zu einer kleineren Basis an Vektoren  $\mathbf{G}$  mit  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq |\mathbf{G}_{cut}|$  als bei anderen Realisierungen der Einheitszelle im realen Raum. Weiterhin erhält man wegen der hohen Symmetrie einen kleinstmöglichen irreduziblen Teil der Brillouin-Zone. Dieser irreduzible Teil der Brillouin-Zone ist gerade dadurch ausgezeichnet, dass sich durch Anwendung der erlaubten Symmetrioperationen des reziproken Gitters auf den irreduziblen Teil der Brillouin-Zone alle Punkte der gesamten Brillouin-Zone gewinnen lassen. Die Integration muss also nicht über die gesamte Brillouin-Zone, sondern lediglich über deren irreduziblen Teil ausgeführt werden. Durch geschickte Wahl einer Elementarzelle kann also bereits

die Rechenzeit und Speicheraufwand erheblich reduziert werden.

Um ein geeignetes Netz an Stützstellen ( $\mathbf{k}$ -Punkte) für die Integration innerhalb der Brillouin-Zone auszuwählen, kann folgendes einfache Schema zur Generierung verwendet werden

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{n_i}{N_i} - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{s_i}{N_i} \right) \right) \mathbf{G}_i \quad \text{mit} \quad 1 \leq n_i \leq N_i \quad \text{und} \quad 0 \leq s_i \leq 1 .$$

Hierbei bezeichnet  $N_i$  die Anzahl an Stützstellen in Richtung des Gittervektors  $\mathbf{G}_i$ ,  $n_i$  sind die Indizes des  $\mathbf{k}$ -Punktes in der jeweiligen Richtung von  $\mathbf{G}_i$  und  $s_i$  ist eine konstante Verschiebung des gesamten Netzes in Richtung von  $\mathbf{G}_i$ . Insbesondere ergibt sich für  $s_i=0$  ein Schema zur Generierung von  $\Gamma$ -zentrierten  $\mathbf{k}$ -Punkt-Netzen und für  $s_i=1$  ein Schema zur Generierung von Monkhorst-Pack-Netzen [65]. Beide Netze bestehen aus äquidistanten  $\mathbf{k}$ -Punkten, das Monkhorst-Pack-Netz ist jedoch für gerade  $N_i$  relativ zum  $\Gamma$ -zentrierten Netz um  $\frac{1}{2N_i}\mathbf{G}_i$  verschoben. Für ungerade  $N_i$  ist die Verschiebung immer gerade so, dass das Monkhorst-Pack-Netz wieder mit einem  $\Gamma$ -zentrierten Netz zusammenfällt. Praktisch ergibt sich aus der Verschiebung vor allem, dass für das Monkhorst-Pack-Netz für gerade  $N_i$  kaum  $\mathbf{k}$ -Punkte auf Hochsymmetriepunkten beziehungsweise -linien in der Brillouin-Zone liegen und die Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone häufig geringer ist als bei  $\Gamma$ -zentrierten Netzen. Dies führt bei gleicher Dichte der beiden Netze und damit quasi gleicher Genauigkeit der Ergebnisse zu einem geringeren numerischen Aufwand bei Monkhorst-Pack-Netzen für gerade  $N_i$  (siehe dazu auch Anhang B.). Das dies nicht immer der Fall sein muss wird zum Beispiel in [66] gezeigt. In dieser Diplomarbeit wird für alle Kristallstrukturen und magnetischen Ordnungen ein Monkhorst-Pack-Netz mit geraden  $N_i$  zur Generierung von  $\mathbf{k}$ -Punkten verwendet.



**Abbildung 2.6:** Vergleich von  $\Gamma$ -zentriertem (links) und Monkhorst-Pack-Netz (rechts) zur Integration im reziproken Raum. Die blauen Punkte sind die  $\Gamma$ -Punkte, die gepunktete Linie zeigt die Grenzen der Brillouin-Zone und die schwarzen Punkte sind die Abtastpunkte ( $\mathbf{k}$ -Punkte) innerhalb der Brillouin-Zone. Der irreduzible Teil der Brillouin-Zone ist hellblau hinterlegt. Im Falle eines quadratischen Gitters ist beim Monkhorst-Pack-Netz die Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone, trotz gleicher Abtastdichte, deutlich kleiner als beim  $\Gamma$ -zentrierten Netz. (Abbildung nach [62])

## 2.5 Modelle des Magnetismus lokalisierter Elektronen

Dieser Abschnitt gibt eine Einführung in verschiedene, jedoch verwandte Modelle zur Beschreibung des Magnetismus lokalisierter Elektronen im Festkörper. Hierfür werden zuerst die Wechselwirkungen der Elektronen auf Wechselwirkungen zwischen Gesamtdrehimpulsen an den je-

weiligen Atomen abgebildet. Ausgehend vom allgemeinsten Fall, dem Heisenberg-Modell, wird dann unter der Forderung, dass an allen Gitterplätzen Drehimpuls-Erhaltung gelte das Ising-Modell abgeleitet. Nähert man die noch verbleibenden Wechselwirkungen durch eine Wechselwirkung mit einem effektiven Feld so folgt schließlich die Molekularfeldnäherung (MFN, engl.: *mean-field approximation*) des Ising-Modells, in welcher sich ein analytischer Ausdruck für die kritische Temperatur des Phasenüberganges finden lässt. Zuletzt wird noch auf den Zusammenhang des Ising-Modells beziehungsweise dessen Molekularfeldnäherung mit Ordnungs-/Unordnungsphänomenen in Legierungen eingegangen.

Inhaltlich baut dieser Abschnitt wesentlich auf den beiden Büchern zur *Quantentheorie des Magnetismus* von Nolting [69, 70] auf, weshalb im weiteren auf Einzelnachweise verzichtet werden soll, sofern nicht abweichende Quellen verwendet wurden.

### 2.5.1 Abbildung der elektronischen Wechselwirkungen auf effektive Wechselwirkungen zwischen Drehimpulsen

Die Grundidee zur Beschreibung des Magnetismus lokalisierter Elektronen ist es, den das System beschreibenden Hamiltonoperator  $\hat{H}'$  durch einen einfacheren effektiven Modell-Hamiltonoperator  $\hat{H}$  zu ersetzen. Dies soll an folgendem Beispiel erklärt werden.

Möge der das quantenmechanische System beschreibende Hamiltonoperator

$$\hat{H}' = \hat{H}'(\{\hat{\mathbf{r}}_k, \hat{\mathbf{s}}_k\})$$

von den Orten und Spins aller Elektronen  $\{\hat{\mathbf{r}}_k, \hat{\mathbf{s}}_k\}$  abhängen, wobei der Index  $k$  die Elektronen nummeriert und sei dessen Form derartig, dass sich die Basiszustände in einen Orts- und Spinanteil separieren lassen

$$|\{\mathbf{r}_k, \mathbf{s}_k\}\rangle = |\{\mathbf{r}_k\}\rangle |\{\mathbf{s}_k\}\rangle .$$

Die Separierbarkeit der Basiszustände erlaubt es nun, einen effektiven Hamiltonoperator  $\hat{H}$  einzuführen, der ausschließlich von den Spins  $\{\hat{\mathbf{s}}_k\}$  der Elektronen abhängt

$$\hat{H} = \hat{H}(\{\hat{\mathbf{s}}_k\}) ,$$

jedoch nicht mehr von deren Orten  $\{\hat{\mathbf{r}}_k\}$ . Die einzige Forderung an den effektiven Operator  $\hat{H}$  ist, dass er angewandt auf die Basiszustände dieselben Energieeigenwerte liefern muss, wie der Operator  $\hat{H}'$ , also

$$\hat{H}(\{\hat{\mathbf{s}}_k\}) |\{\mathbf{r}_k\}\rangle |\{\mathbf{s}_k\}\rangle = \hat{H}'(\{\hat{\mathbf{r}}_k, \hat{\mathbf{s}}_k\}) |\{\mathbf{r}_k\}\rangle |\{\mathbf{s}_k\}\rangle = E |\{\mathbf{r}_k\}\rangle |\{\mathbf{s}_k\}\rangle .$$

Sind die Elektronen an den Atomen lokalisiert, so wird das System scheinbar besser durch die Gesamtdrehimpulse  $\{\hat{\mathbf{J}}_i\}$  der Elektronen an den Atomen  $i$  beschrieben, als durch die Spins  $\{\hat{\mathbf{s}}_k\}$  der einzelnen Elektronen  $k$ . Im Falle von L-S-Kopplung gilt für die Addition der Drehimpulse der Elektronen  $k(i)$  am Atom  $i$

$$\hat{\mathbf{J}}_i = \sum_{k(i)} \hat{\mathbf{l}}_k + \sum_{k(i)} \hat{\mathbf{s}}_k = \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{S}}_i \quad (2.33)$$

mit dem Gesamtbahndrehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}_i$  und Gesamtspin  $\hat{\mathbf{S}}_i$  sowie den Bahndrehimpulsen  $\hat{\mathbf{l}}_k$  und Spins  $\hat{\mathbf{s}}_k$  der Elektronen  $k(i)$  am Atom  $i$ . Die Basiszustände können nun in der Form

$$|\{\mathbf{r}_k, \mathbf{s}_k\}\rangle = |\{\mathbf{r}_k\}, \{\mathbf{J}_i\}\rangle = |\{\mathbf{r}_k\}\rangle |\{\mathbf{J}_i\}\rangle$$

separiert werden. Der effektive Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wird dann so gewählt, dass er nur noch von den Gesamtdrehimpulsen  $\{\hat{\mathbf{J}}_i\}$  der Elektronen an den Atomen  $i$  abhängt

$$\hat{H} = \hat{H}(\{\hat{\mathbf{J}}_i\}) . \quad (2.34)$$

Auch dieser effektive Hamiltonoperator muss, angewandt auf die Basiszustände, wieder dieselben Energien liefern wie  $\hat{H}'$ .

### 2.5.2 Heisenberg-Modell

In dieser Diplomarbeit soll ausschließlich das Materialsystem MnO mit Hilfe des Heisenberg-Modells, beziehungsweise den davon abgeleiteten Modellen, behandelt werden, woraus sich einige Vereinfachungen ergeben.

Zum ersten kann man feststellen, dass die genau halbgefüllten  $d$ -Schalen der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen für den Magnetismus verantwortlich sind. Alle anderen Schalen der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sind entweder leer oder abgeschlossen und tragen damit nicht zum Magnetismus bei. Dies bedeutet, dass die Gesamtbahndrehimpulse  $\{\hat{\mathbf{L}}_{i,Mn}\}$  der am  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion  $i$  lokalisierten Elektronen verschwinden und nach (2.33) die Gesamtdrehimpulse  $\{\hat{\mathbf{J}}_{i,Mn}\}$  und Gesamtspins  $\{\hat{\mathbf{S}}_{i,Mn}\}$  damit identisch sind. Die Schalen der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sind ebenfalls entweder leer oder abgeschlossen, tragen also nicht (direkt) zum Magnetismus bei. Hieraus folgt, dass für die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen die Gesamtdrehimpulse  $\{\hat{\mathbf{J}}_{i,O}\}$  verschwinden. Interessant sind also nur die nicht verschwindenden Gesamtspins  $\{\hat{\mathbf{S}}_{i,Mn}\}$  an den Plätzen der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, welche deshalb im weiteren Verlauf einfach nur noch mit  $\{\hat{\mathbf{S}}_i\}$  bezeichnet werden.

Zum zweiten ist MnO ein Kristall. Insbesondere ergeben sich somit Symmetriebeziehungen der einzelnen Atompositionen untereinander, die für die folgenden Herleitungen benötigt werden und insbesondere sind hier alle Atompositionen eines Untergitters gleichwertig. Aufgrund des oben gesagten ist hier nur das Untergitter, welches von den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen besetzt wird von Interesse, da nur hier die Gesamtspins  $\{\hat{\mathbf{S}}_i\}$  nicht verschwinden und im Folgenden werden die Begriffe Gitter und Gitterplatz im Sinne von Untergitter und Untergitterplatz der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen benutzt.

Im Heisenberg-Modell, welches den Magnetismus von MnO geeignet beschreibt, wird der effektive Hamiltonoperator (2.34) durch den Heisenberg-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_H(\{\hat{\mathbf{S}}_i\}) = \hat{H}_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (2.35)$$

modelliert. Hierbei liefert  $\hat{H}_0$  lediglich einen spinunabhängigen Beitrag.  $J_{ij}$  sind Austausch- oder Kopplungskonstanten, welche die Kopplungsstärke bestimmen und  $\hat{\mathbf{S}}_i$  bzw.  $\hat{\mathbf{S}}_j$  sind Gesamtspinoperatoren der lokalisierten Elektronen am Atom  $i$  bzw.  $j$ .

Das Skalarprodukt  $\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j$  lässt sich mit Hilfe der Leiteroperatoren  $\hat{S}_i^\pm = \hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y$  noch umschreiben, wobei  $\hat{S}_i^\pm$  den Gesamtspin am Gitterplatz  $i$  um  $1/2$  erhöht (+) oder erniedrigt (-). Es folgt

$$\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j = \frac{1}{2} \left( \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right) + \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z ,$$

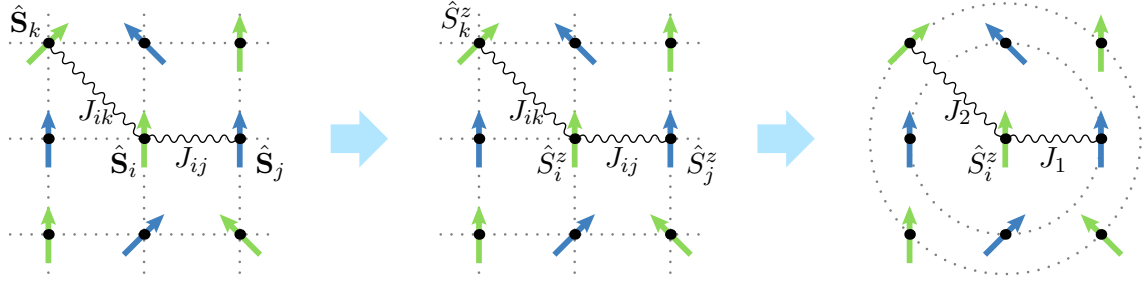
wobei die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{S}_i^+, \hat{S}_j^-] = 2\hat{S}_i^z \delta_{ij}$$

gelten. Unter der Bedingung, dass die Wechselwirkung zwischen  $\hat{\mathbf{S}}_i$  und  $\hat{\mathbf{S}}_j$  symmetrisch ist ( $J_{ij} = J_{ji}$ ) und keine Selbstwechselwirkung stattfindet ( $J_{ii} = 0$ ), vereinfacht sich der Heisenberg-Hamiltonoperator aus Gleichung (2.35) zu

$$\hat{H}_H(\{\hat{\mathbf{S}}_i\}) = \hat{H}_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \left( \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right) . \quad (2.36)$$





**Abbildung 2.7:** Kopplungen zwischen Spins auf verschiedenen Gitterplätzen.

*Links:* Heisenberg-Modell –  $J_{ij}$  koppelt die Spinoperatoren  $\hat{S}_i$  und  $\hat{S}_j$ .

*Mitte:* Ising-Modell –  $J_{ij}$  koppelt die  $z$ -Komponenten der Spinoperatoren  $\hat{S}_i^z$  und  $\hat{S}_j^z$ .

*Rechts:* Molekularfeldnäherung –  $J_l$  koppelt  $\hat{S}_i^z$  an das mittlere Feld seiner  $l$ -ten nächsten Nachbarn.

### 2.5.3 Ising-Modell

Eine erste Vereinfachung des Heisenberg-Hamilton-Operators aus Gleichung (2.36) erhält man durch Vernachlässigung des Spin-Flip-Terms  $\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^-$ . Hierfür schreibt man den Term um zu

$$\hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- = \hat{S}_i^+ \langle \hat{S}_j^- \rangle + \langle \hat{S}_i^+ \rangle \hat{S}_j^- - \langle \hat{S}_i^+ \rangle \langle \hat{S}_j^- \rangle + \left( \hat{S}_i^+ - \langle \hat{S}_i^+ \rangle \right) \left( \hat{S}_j^- - \langle \hat{S}_j^- \rangle \right). \quad (2.37)$$

Mit der Forderung, dass auf jedem Gitterplatz Spin-Erhaltung gelte, wird dieser Term offensichtlich null, da die Erwartungswerte  $\langle \hat{S}_i^\pm \rangle$  sowie das Produkt der Fluktuationen um den Erwartungswert  $(\hat{S}_i^+ - \langle \hat{S}_i^+ \rangle)(\hat{S}_j^- - \langle \hat{S}_j^- \rangle)$  jeweils null sind.

Dies führt auf das Ising-Modell mit dem Ising-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_I(\{\hat{S}_i^z\}) = \hat{H}_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z. \quad (2.38)$$

In der Literatur wird unter dem Ising-Modell häufig nur ein Spin- $\frac{1}{2}$ -System, also ein 2-Niveau-System verstanden und außerdem festgelegt, dass  $S_i^z$  die Werte  $\pm 1$  besitzt. Hier und im Folgenden wird unter dem Begriff Ising-Modell jedoch die oben hergeleitete allgemeine Näherung des Heisenberg-Modells verstanden und eine Einschränkung auf ein 2-Niveau-System findet wenn nötig explizit statt.

### 2.5.4 Molekularfeldnäherung des Ising-Modells

Erweitert man auch den Term  $\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z$  in Gleichung (2.38) analog zu Gleichung (2.37), so erhält man

$$\hat{S}_i^z \hat{S}_j^z = \hat{S}_i^z \langle \hat{S}_j^z \rangle + \langle \hat{S}_i^z \rangle \hat{S}_j^z - \langle \hat{S}_i^z \rangle \langle \hat{S}_j^z \rangle + \left( \hat{S}_i^z - \langle \hat{S}_i^z \rangle \right) \left( \hat{S}_j^z - \langle \hat{S}_j^z \rangle \right).$$

Vernachlässigt man auch hier das Produkt der Fluktuationen  $(\hat{S}_i^z - \langle \hat{S}_i^z \rangle)(\hat{S}_j^z - \langle \hat{S}_j^z \rangle)$ , so ergibt sich der Ising-Hamilton-Operator in Molekularfeldnäherung

$$\hat{H}_{MFN}(\{\hat{S}_i^z\}) = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle \hat{S}_j^z \rangle \hat{S}_i^z - \sum_{i,j} J_{ij} \langle \hat{S}_j^z \rangle \hat{S}_i^z. \quad (2.39)$$

Die Molekularfeldnäherung des Ising-Modells entspricht also offensichtlich einer Ankopplung der  $z$ -Komponente des Spins  $\hat{S}_i^z$  an die gemittelte  $z$ -Komponente der Spins  $\langle \hat{S}_j^z \rangle$  aller anderen

Atome. Damit werden also lokale Korrelationen und eine eventuell vorhandene Nahordnung vernachlässigt.

Die Summen in Gleichung (2.39) lassen sich noch umschreiben. Aufgrund der Symmetrie und der damit verbundenen Gleichwertigkeit der Gitterplätze sollte der Spinoperator  $\hat{S}_i^z$  auf allen Gitterplätzen gleich sein.

$$\hat{S}_i^z = \hat{S}_j^z \equiv \hat{S}^z$$

Weiterhin muss auch der Betrag des Erwartungswerts  $|\langle \hat{S}_i^z \rangle|$  auf allen Gitterplätzen übereinstimmen. Je nachdem ob die Spins der Gitterplätze  $i$  und  $j$  im Mittel parallel (+) oder antiparallel (−) ausgerichtet sind, gilt für die Erwartungswerte

$$\langle \hat{S}_i^z \rangle = \pm \langle \hat{S}_j^z \rangle \equiv \langle \hat{S}^z \rangle .$$

Außerdem sollten aufgrund der Symmetrie die Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  nur von der Entfernung der Gitterplätze  $i$  und  $j$  abhängen. Sind also  $i$  und  $j$  nächste Nachbarn so setzt man  $J_{ij} = J_1$ , für übernächste Nachbarn  $J_{ij} = J_2$  und so weiter (siehe auch Abbildung (2.7)).

Man bezeichnet weiter mit  $z_l^{\uparrow\uparrow}$  ( $z_l^{\uparrow\downarrow}$ ) die Anzahl der parallelen (antiparallelen)  $l$ -ten nächsten Nachbarn, wobei  $l=1$  sei für nächste Nachbarn,  $l=2$  für übernächste Nachbarn und so weiter. Hieraus folgt also

$$\sum_j J_{ij} \langle \hat{S}_j^z \rangle = \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle .$$

Aus Gleichung (2.39) wird damit

$$\hat{H}_{MFN}(\hat{S}^z) = \hat{H}_0 - N \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle \left( \hat{S}^z - \frac{1}{2} \langle \hat{S}^z \rangle \right) . \quad (2.40)$$

Hierbei wurde zusätzlich ausgenutzt, dass die Summanden in der Summe über die Gitterplätze  $i$  nun auch nicht mehr von  $i$  abhängen und die Ausführung der Summation somit einfach die Gesamtzahl  $N$  der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen liefert.

### 2.5.5 Thermodynamik des Ising-Modells in Molekularfeldnäherung

#### Energie des Systems

Die Energie des Systems in Molekularfeldnäherung folgt nun leicht als Erwartungswert des Hamiltonoperators aus Gleichung (2.40) zu

$$\begin{aligned} E &= \left\langle \hat{H}_{MFN}(\hat{S}^z) \right\rangle \\ &= E_0 - \frac{N}{2} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle^2 . \end{aligned} \quad (2.41)$$

Speziell bei  $T=0$  K folgt

$$E(T=0 \text{ K}) = E_0 - \frac{N}{2} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l S^2 \quad (2.42)$$

wobei  $S$  die Spinquantenzahl und  $N$  die Gesamtzahl der Gitterplätze ist.

In einem letzten Schritt soll nun noch die Energie bei  $T=0$  K durch das lokale magnetische Moment des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions  $M_{lok}$  ausgedrückt werden. Mit

$$S = \left| \frac{M_{lok}(T=0 \text{ K})}{2\mu_B} \right| \quad (2.43)$$

folgt direkt

$$E(T=0 \text{ K}) = E_0 - \frac{N}{2} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \left( \frac{M_{lok}(T=0 \text{ K})}{2\mu_B} \right)^2. \quad (2.44)$$

Hiermit wurde erreicht, dass das Ergebnis nicht mehr direkt von  $S$  abhängt sondern von  $M_{lok}(T=0 \text{ K})$ . Dies ist für praktische Anwendungen günstiger, da das hier bestimmte lokale magnetische Moment in der Regel vom Wert aus dem atomaren Bild abweicht.

### Kritische Temperatur des Phasenüberganges

Die kritische Temperatur von Phasenübergängen zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Phase zeichnet sich durch eine spontane Symmetriebrechung aus. Die Symmetrie des geordneten Systems ist niedriger als die des ungeordneten Systems und man kann im geordneten System einen Fernordnungsparameter definieren. Im Falle des Ferromagneten ist dieser Fernordnungsparameter durch eine vorhandene Gesamtmagnetisierung unterhalb der kritischen Temperatur und eine Symmetrieachse ist durch deren Richtung gegeben. Oberhalb der kritischen Temperatur verschwindet die Gesamtmagnetisierung und damit die Fernordnung, womit das System dann auch keine Vorzugsrichtung mehr hat und volle sphärische Symmetrie besitzt.

Um die kritische Temperatur für den Übergang aus der geordneten (anti-)ferromagnetischen Phase in die ungeordnete paramagnetische Phase zu bestimmen wird im Folgenden ein etwas geeigneterer Fernordnungsparameter verwendet. Dieser ist durch die reduzierte Untergittermagnetisierung  $\tilde{M}_i$  des Untergitters  $i$

$$\tilde{M}_i = \frac{\frac{\mu_B N_i M_{lok,i}(T)}{V}}{\frac{\mu_B N_i M_{lok,i}(T=0 \text{ K})}{V}} = \frac{M_{lok,i}(T)}{M_{lok,i}(T=0 \text{ K})} = \frac{\langle \hat{S}^z \rangle}{S} \quad (2.45)$$

gegeben, wobei  $N_i$  die Gesamtzahl der Atome und  $M_{lok,i}$  das lokale magnetische Moment eines Atoms auf dem Untergitter  $i$  sind sowie  $V$  das Volumen des Kristalls ist. Offensichtlich ist dieser Fernordnungsparameter unabhängig von irgendwelchen makroskopischen Größen.

Im Falle des Ferromagnetismus gibt es nur ein Untergitter  $i=1$ , welches gleich dem Gesamtgitter ist und die reduzierte Untergittermagnetisierung  $\tilde{M}_1$  ist identisch zur reduzierten Gesamtmagnetisierung  $\tilde{M}$ . Beim Antiferromagnetismus gibt es zwei Untergitter  $i=1,2$ . Die reduzierten Untergittermagnetisierungen  $\tilde{M}_i$  sind nach obiger Definition aber für beide Untergitter gleich, also  $\tilde{M}_1 = \tilde{M}_2$ .

Offensichtlich beschreibt der Hamiltonoperator (2.40) ein System von  $N$  unabhängigen, identischen Teilchen, wodurch die quantenstatistische Mittelung vereinfacht wird. Das soll im Folgenden deutlich gemacht werden:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{MFN}(\hat{S}^z) &= \hat{H}_0 - N \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle \left( \hat{S}^z - \frac{1}{2} \langle \hat{S}^z \rangle \right) \\ &= N \left\{ \underbrace{\frac{\hat{H}_0}{N} + \frac{1}{2} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle^2}_{\hat{H}'_0} - \underbrace{\sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle \hat{S}^z}_{\hat{H}'_1} \right\} \\ &= N \left\{ \hat{H}'_0 + \hat{H}'_1(\hat{S}^z) \right\} \\ &= N \hat{H}'_{MFN}(\hat{S}^z) \end{aligned}$$

Der Operator  $\hat{H}'_{MFN}(\hat{S}^z)$  ist ein Einteilchen-Hamilton-Operator, bestehend aus einem konstanten Term  $\hat{H}'_0$  und dem Term  $\hat{H}'_1(\hat{S}^z)$  der noch von  $\hat{S}^z$  abhängt.

Für die quantenstatistische Mittelung folgt damit

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Spur} \left\{ \hat{\rho} \hat{A} \right\}$$

mit dem Dichteoperator  $\hat{\rho}$

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\frac{\hat{H}'_1(\hat{S}^z)}{k_B T}}}{Z_1} ,$$

der Einteilchen-Zustandssumme  $Z_1$

$$Z_1 = \text{Spur} \left\{ e^{-\frac{\hat{H}'_1(\hat{S}^z)}{k_B T}} \right\} ,$$

wobei  $T$  die gegebene Temperatur ist.

Für die reduzierte Untergittermagnetisierung  $\tilde{M}_i$  des Untergitters  $i$  ergibt sich nach (2.45)

$$\begin{aligned} \tilde{M}_i &= \frac{\langle \hat{S}^z \rangle}{S} \\ &= \frac{1}{Z_1} \sum_{M_S=-S}^{+S} \frac{M_S}{S} \exp \left( \frac{\sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle M_S}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

Setzt man nun

$$a = - \frac{\sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle S}{k_B T} ,$$

so folgt

$$\begin{aligned} \tilde{M}_i &= \frac{1}{Z_1} \sum_{M_S=-S}^{+S} \frac{M_S}{S} \exp \left( -a \frac{M_S}{S} \right) \\ &= - \frac{d}{da} \ln \left\{ \sum_{M_S=-S}^{+S} \exp \left( -a \frac{M_S}{S} \right) \right\} . \end{aligned}$$

Dies ist aber bis auf das Minuszeichen gerade die Definition der Brillouin-Funktion  $B_S(a)$ . Es gilt also

$$\tilde{M}_i = -B_S(a) .$$

Da die Brillouin-Funktion eine ungerade Funktion ist, also  $B_S(a) = -B_S(-a)$  erfüllt, folgt daraus

$$\begin{aligned} \tilde{M}_i &= B_S(-a) \\ &= B_S \left( \frac{\sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \langle \hat{S}^z \rangle S}{k_B T} \right) \\ &= B_S \left( \frac{\sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l S^2}{k_B T} \tilde{M}_i \right) . \end{aligned}$$

$\tilde{M}_i$  hängt offenbar über die Brillouin-Funktion von sich selbst ab. Geht man mit der Temperatur  $T$  von unten gegen die kritische Temperatur  $T_C$ , so verschwindet die Untergittermagnetisierung  $\tilde{M}_i$ . Man kann die Brillouin-Funktion daher für kleine Argumente in eine Reihe entwickeln und nach der ersten Ordnung abbrechen (siehe Abbildung (2.8)). Es folgt

$$B_S(-a) \approx \frac{S+1}{3S}(-a)$$

und damit

$$\tilde{M}_i \approx \frac{S(S+1)}{3k_B T_C} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \tilde{M}_i .$$

Für die kritische Temperatur ergibt sich damit

$$T_k = \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \quad (2.46)$$

oder unter Verwendung von Gleichung (2.42)

$$T_k = \frac{2}{3} \frac{\left(1 + \frac{1}{S}\right)}{Nk_B} (E_0 - E(T=0 \text{ K})) . \quad (2.47)$$

Mit der Definition von  $S$  mittels des lokalen magnetischen Momentes  $M_{lok}$  (2.43) der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen folgt schließlich noch eine für praktische Anwendung nützlichere und von  $S$  unabhängige Form

$$T_k = \frac{2}{3} \frac{\left(1 + \left| \frac{2\mu_B}{M_{lok}} \right| \right)}{Nk_B} (E_0 - E(T=0 \text{ K})) . \quad (2.48)$$

Die kritische Temperatur heißt beim Ferromagneten Curie-Temperatur  $T_C$  und beim Antiferromagneten Néel-Temperatur  $T_N$ .

Auch die Curie-Weiß-Temperatur  $\Theta$  zur Beschreibung des Hochtemperaturverhaltens der paramagnetischen Suzeptibilität

$$\chi_p(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{mit} \quad C = \frac{4N\mu_0\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$$

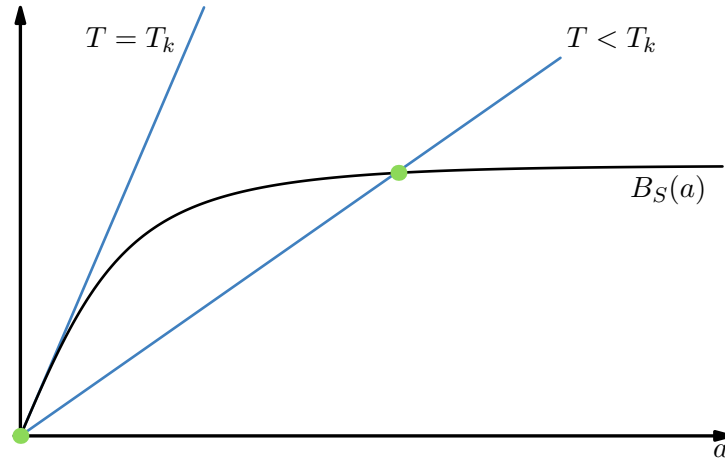
lässt sich in Molekularfeldnäherung bestimmen [70]. Sie ist in der Molekularfeldnäherung identisch mit der kritischen Temperatur des Ferromagneten und es gilt:

$$\begin{aligned} \Theta &= \frac{S(S+1)}{3k_B} \sum_l \left( z_l^{\uparrow\uparrow} + z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l \\ &= \frac{2}{3} \frac{\left(1 + \frac{1}{S}\right)}{Nk_B} (E_0 - E_{FM}(T=0 \text{ K})) \\ &= \frac{2}{3} \frac{\left(1 + \left| \frac{2\mu_B}{M_{lok}} \right| \right)}{Nk_B} (E_0 - E_{FM}(T=0 \text{ K})) . \end{aligned}$$

### 2.5.6 Bezug zu Ordnungs-/Unordnungsphänomenen in binären Legierungen

Ein anderer denkbarer Ansatz zur Beschreibung des Phasenüberganges vom (Anti-)Ferromagnetismus zum Paramagnetismus könnte eine Behandlung analog zu Ordnungs-/Unordnungsphänomenen in binären Legierungen sein. Statt von einem Atom mit Spin  $\hat{S}_i$  wird der Gitterplatz  $i$  hier entweder von einem A-Atom oder einem B-Atom der Legierung  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  besetzt. Dieses Modell beschreibt also offensichtlich ein 2-Niveau-System und ist damit äquivalent zum Ising-Modell mit Spin  $S=\frac{1}{2}$  [23], wobei die A-Atome dem Spin  $S=+\frac{1}{2}$  und die B-Atome dem Spin  $S=-\frac{1}{2}$  sowie der Übergang von geordneter zu ungeordneter AB-Legierung dem Übergang Antiferromagnetismus/Paramagnetismus und der Übergang von entmischter zu gemischter  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$ -Legierung dem Übergang Ferromagnetismus/Paramagnetismus entsprechen.

Die so genannte Bragg-Williams-Näherung [16] für die Behandlung von Legierungen entspricht der Molekularfeldnäherung des Ising-Modells mit Spin  $S=\frac{1}{2}$ . Da es sich bei Legierungen



**Abbildung 2.8:** Brillouin-Funktion und Definition der kritischen Temperatur  $T_k$

nur um ein 2-Niveau-System handelt, ist die sich ergebende kritische Temperatur für den Phasenübergang nur richtig für ein magnetisches System mit Spin  $S = \frac{1}{2}$ . Für Systeme mit Spins  $S > \frac{1}{2}$  ist die so bestimmte kritische Temperatur zu hoch. Ursache hierfür ist die Abbildung eines  $(2S + 1)$ -Niveau-Systems auf ein 2-Niveau-System. Dies folgt direkt aus Gleichung (2.47)

$$\frac{T_{k,S}}{T_{k,1/2}} = \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{1}{S} \right)$$

wobei die kritische Temperatur des Spin- $\frac{1}{2}$ -System in Molekularfeldnäherung  $T_{k,1/2}$  gleich der kritischen Temperatur einer Legierung in Bragg-Williams-Näherung ist.

### 2.5.7 Bemerkungen zur Behandlung magnetischer Materialien als Legierungen

Bei der Behandlung des Magnetismus mit beliebigem Spin  $S$  im Sinne einer  $A_x B_{1-x}$ -Legierung sind einige Dinge, unabhängig von der gemachten Näherung, zu beachten:

- Da es sich nur um ein 2-Niveau-System handelt, ist die sich ergebende kritische Temperatur für den Phasenübergang nur richtig für ein magnetisches System mit Spin  $S = \frac{1}{2}$ . Für Systeme mit Spins  $S > \frac{1}{2}$  ist die so bestimmte kritische Temperatur zu hoch. Ursache hierfür ist die Abbildung eines  $(2S + 1)$ -Niveau-Systems auf ein 2-Niveau-System. In der Molekularfeldnäherung folgt dies direkt aus Gleichung (2.47):

$$\frac{T_{k,S}}{T_{k,1/2}} = \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{1}{S} \right)$$

- Ferromagnetismus:
  - Anstatt der Konzentration zum Beispiel der A-Atome ( $S = \uparrow$ )  $c_A$  benutzt man für die Beschreibung des Magnetismus üblicherweise die Gesamtmagnetisierung  $M$  beziehungsweise die reduzierte Gesamtmagnetisierung  $\tilde{M}$ . Es gilt der Zusammenhang:

$$M = \frac{2\mu_B M_{lok} N}{V} \left( c_A - \frac{1}{2} \right)$$

$$\tilde{M} = 2 \left( c_A - \frac{1}{2} \right)$$

Hier sind  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $m$  das lokale magnetische Moment des magnetischen Atoms in Einheiten von  $\mu_B$ ,  $N$  die Gesamtzahl der Atome und  $V$  das Volumen.

Offensichtlich entsprechen die Konzentrationen  $c_A=0$  und  $c_A=1$  also dem Fall der Sättigungsmagnetisierung  $M_{max} = \pm\mu_B m N/V$  und die Konzentration  $c_A=\frac{1}{2}$  dem Fall verschwindender Gesamtmagnetisierung.

- Für Legierungen ist die Konzentration der A-Atome  $c_A$  ein externer, also von außen vorgegebbarer Parameter, im Falle des Magnetismus ist die Gesamtmagnetisierung jedoch ein innerer Parameter und wird sich damit so einstellen, dass die freie Energie  $F$  minimal wird. Aus dem vorhergehenden Punkt folgt, dass die freie Energie offenbar symmetrisch zu  $c_A=\frac{1}{2}$  (beziehungsweise  $M=0$ ) ist, da die freie Energie des magnetischen Systems unabhängig vom Vorzeichen der Gesamtmagnetisierung ist. Hiermit entspricht die Bestimmung der Minima der freien Energie und damit der sich einstellenden Gesamtmagnetisierung also der Bestimmung der Binodalen einer Legierung. Auch die Binodale ist aus genannten Gründen symmetrisch zu  $c_A = \frac{1}{2}$  (beziehungsweise  $M=0$ ).
- Antiferromagnetismus:
  - Als Ordnungsparameter dient hier die Differenzmagnetisierung der Untergitter  $\Delta M$  bzw. die reduzierte Differenzmagnetisierung  $\Delta\tilde{M}$ :

$$\Delta M = M_a - M_b = \frac{2\mu_B M_{lok} N}{V} (c_A^a - c_A)$$

$$\Delta\tilde{M} = \tilde{M}_a - \tilde{M}_b = 2 (c_A^a - c_A)$$

Hier sind  $M_a$  und  $M_b$  die Untergittermagnetisierungen der Untergitter  $a$  und  $b$  und  $c_A^a$  ist die Konzentration der A-Atome auf dem Untergitter  $a$ . Offensichtlich ist der Betrag der Differenzmagnetisierung  $\Delta M_{max} = \pm\mu_B m N/V$  maximal für  $c_A=\frac{1}{2}$  und  $c_A^a=0$  oder  $c_A^a=1$ . Für  $c_A = c_A^a$  verschwindet die Differenzmagnetisierung offenbar.





# 3 Untersuchte Kristallstrukturen und magnetische Ordnungen

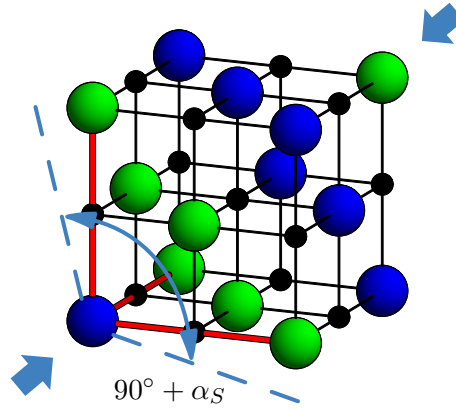
In diesem Kapitel sollen die in dieser Diplomarbeit untersuchten Kristallstrukturen sowie darin mögliche Realisierungen von magnetischen Ordnungen eingeführt werden.

## 3.1 Kristallstrukturen

MnO ist bei hohen Temperaturen ein Paramagnet und kristallisiert unter normalen Bedingungen in der Steinsalz-Struktur (engl.: *rock-salt structure*, *rs*). Bei tiefen Temperaturen hingegen wird MnO antiferromagnetisch. Die antiferromagnetische Grundzustands-Ordnung ist durch ferromagnetische (111)-Ebenen gekennzeichnet, wobei direkt benachbarte (111)-Ebenen jeweils entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen besitzen. Weiterhin kommt es bei tiefen Temperaturen bedingt durch die antiferromagnetische Ordnung noch zu einer rhomboedrischen Verzerrung der Steinsalz-Struktur, welche durch eine Stauchung der idealen Steinsalz-Struktur in [111]-Richtung gekennzeichnet ist und durch den Störungswinkel  $\alpha_S$  beschrieben werden kann [93, 89, 76] (siehe dazu auch Abbildung 3.1). Der experimentell bestimmte Störungswinkel von antiferromagnetischem MnO ist aber sehr klein, sodass die ungestörte Steinsalz-Struktur bereits eine gute Näherung zur Bestimmung von Grundzustands-Eigenschaften sowie einen guten Ausgangspunkt für eine Optimierung der Kristallstruktur darstellen sollte. Parameterfreie Untersuchungen an MnO sollten also unbedingt die Steinsalz-Struktur enthalten.

Die parameterfreie Untersuchung von MnO-ZnO-Legierungen und -Strukturen ist in der aktuellen Forschung von großem Interesse. Da ZnO in einer Wurtzit-Struktur (engl.: *wurtzite structure*, *wz*) kristallisiert, ist anzunehmen, dass für geringe Anteile MnO in entsprechenden MnO-ZnO-Legierungen beziehungsweise -Strukturen deren Grundzustands-Struktur ebenfalls primär durch eine Wurtzit-Struktur bestimmt ist. Aus diesem Grund wurde in dieser Diplomarbeit neben der Steinsalz-Struktur auch das Verhalten von reinem MnO in einer Wurtzit-Struktur untersucht. Die Untersuchung von reinem MnO in einer Wurtzit-Struktur ist bisher nur im Rahmen von Gesamtenergierechnungen möglich und experimentell (zumindest bisher) nicht zugänglich, sodass hierfür auch keine vergleichenden Aussagen zu experimentellen Ergebnissen, insbesondere zu einer bevorzugten magnetischen Ordnung, gemacht werden können. Analog zur Steinsalz-Struktur wird angenommen, dass die ideale Wurtzit-Struktur einen guten Ausgangspunkt darstellt.

Weiterhin wurde zu Anfang der Diplomarbeit noch die Zinkblende-Struktur (engl.: *zinc-blende structure*, *zb*) untersucht. Diese „verbindet“ im ungestörten Fall die beiden vorherigen Modelle in dem Sinne, dass auf der einen Seite die beiden Untergitter der  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen jeweils kubisch-flächenzentrierte Gitter (engl.: *face-centered cubic*, *fcc*) sind, wie es in der ungestörten Steinsalz-Struktur der Fall ist, auf der anderen Seite aber die Verschiebung der Untergitter derartig ist, dass ein Atom des einen Untergitters tetraedrisch von vier Atomen des anderen Untergitters umgeben ist, wie es in der idealen Wurtzit-Struktur der Fall ist. Tatsächlich zeigte sich aber, dass die Koordinierung der Atome von deutlich größerem Einfluss ist, als die Art der Untergitter, sodass sich Zinkblende- und Wurtzit-Struktur sehr ähnlich verhalten.



**Abbildung 3.1:** Definition des Störungswinkels  $\alpha_S$ . Die entgegengesetzt polarisierten ferromagnetischen Schichten nähern sich einander an, während sich die Atome innerhalb einer ferromagnetischen Schicht von einander wegbewegen. Dies führt zu einer rhomboedrischen Störung der idealen Steinsalz-Struktur mit dem Störungswinkel  $\alpha_S$ .

### 3.2 Magnetische Ordnungen

Hines et al. haben zur Untersuchung von MnS in Steinsalz- und Wurtzit-Struktur vorgeschlagen, fünf verschiedene antiferromagnetische sowie die ferromagnetische Ordnung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zu betrachten [44]. Der Vorteil dieser von Hines et al. vorgeschlagenen magnetischen Ordnungen ist, dass sowohl für die Steinsalz- als auch die Wurtzit-Struktur analoge Ordnungen existieren, die bezüglich der Zahlen nächster und übernächster Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mit paralleler beziehungsweise antiparalleler Ausrichtung übereinstimmen. Es ist also insbesondere möglich eine einheitliche Nomenklatur der magnetischen Ordnungen für beide Kristallstrukturen zu verwenden. Da die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sowohl in der ungestörten Steinsalz- als auch der ungestörten Zinkblende-Struktur ein fcc-Untergitter besetzen und der Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen lediglich in der relativen Verschiebung des  $\text{O}^{2-}$ -Untergitters zum  $\text{Mn}^{2+}$ -Untergitter besteht, können die magnetischen Ordnungen sowie deren Bezeichnungen direkt von der Steinsalz-Struktur auf die Zinkblende-Struktur übertragen werden.

Für die Wurtzit-Struktur wird von Hines et al. keine Realisierung für die antiferromagnetische Ordnung AF5 angegeben, stattdessen finden sich hier jedoch zwei verschiedene Realisierungsmöglichkeiten für die Ordnung AF2, welche zwar dieselben Anzahlen an (über)nächsten (anti)parallelen Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen besitzen, was für die Klassifizierung und Bezeichnung der magnetischen Ordnungen ausschlaggebend ist, jedoch nicht durch in der Wurtzit-Struktur erlaubte Symmetrioperationen in einander überführt werden können.

Die von Hines et al. vorgeschlagenen magnetischen Ordnungen sowie die jeweiligen Anzahlen an (über)nächsten (anti)parallelen Nachbarn ( $z_i^{\uparrow\downarrow}, z_i^{\uparrow\uparrow}$ ) der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Grafische Darstellungen der verschiedenen magnetischen Ordnungen aus Tabelle 3.1 in den jeweiligen Kristallstrukturen sind in Anhang C. zu finden.

Auch die zu Anfang des Abschnittes 3.1 beschriebene experimentell bestimmte antiferromagnetische Grundzustands-Ordnung von MnO in der Steinsalz-Struktur findet sich unter den vorgeschlagenen Ordnungen wieder. Diese ist durch die Ordnung AF2 gegeben.

### 3.3 Nomenklatur

Insgesamt sind drei Kristallstrukturen mit jeweils sechs verschiedenen magnetischen Ordnungen zu untersuchen. Der Name einer magnetischen Ordnung in einer bestimmten Kristallstruktur

	FM	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5
$z_1^{\uparrow\downarrow}$	0	8	6	8	6	4
$z_1^{\uparrow\uparrow}$	12	4	6	4	6	8
$z_2^{\uparrow\downarrow}$	0	0	6	2	4	2
$z_2^{\uparrow\uparrow}$	6	6	0	4	2	4

**Tabelle 3.1:** Bezeichnungen der magnetischen Ordnungen und deren Anzahlen (über)nächster (anti)paralleler Nachbarn ( $z_i^{\uparrow\downarrow}, z_i^{\uparrow\uparrow}$ ) der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen.

setzt sich daher aus den in Abschnitt 3.1 eingeführten Abkürzungen der Kristallstrukturen (*rs*, *wz*, *zb*) sowie den in Abschnitt 3.2 eingeführten Bezeichnungen der (anti)ferromagnetischen Ordnungen zusammen. Zum Beispiel bezeichnet *rs*-AF2 den experimentellen Grundzustand von antiferromagnetischem  $\text{MnO}$ , nämlich die antiferromagnetische Ordnung AF2 in der Steinsalz-Struktur. Um die Bezeichnungsweise, insbesondere beim Vergleich zwischen verschiedenen Kristallstrukturen so einfach, wie möglich zu halten, wird im Folgenden häufig auch nur von der „Ordnung *rs*-AF2“ gesprochen, gemeint ist damit natürlich die antiferromagnetische Ordnung AF2 in der Steinsalz-Struktur. Da für die Wurtzit-Struktur zwei nichtäquivalente antiferromagnetische Ordnungen AF2 verwendet werden, werden diese als *wz*-AF2a und *wz*-AF2b unterschieden.

### 3.4 Parameter der numerischen Berechnung

Die numerischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket VIENNA AB-INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP) durchgeführt [53, 54].

Für die Steinsalz- und Zinkblende-Struktur wurde für jede magnetische Ordnung eine der Symmetrie der jeweiligen magnetischen Ordnung möglichst gut angepasste primitive Elementarzelle gewählt. Dabei sind die Basisvektoren einer primitiven Elementarzelle für eine bestimmte magnetische Ordnung in der Steinsalz- und Zinkblende-Struktur identisch und die primitiven Elementarzellen der beiden Kristallstrukturen unterscheiden sich lediglich in einer relativen Verschiebung der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in der atomaren Basis. Für die ferromagnetische Ordnung enthält die primitive Elementarzelle der beiden Kristallstrukturen jeweils nur eine Formeleinheit  $\text{MnO}$ , für die antiferromagnetischen Ordnungen AF1 und AF2 enthalten die Elementarzellen jeweils zwei Formeleinheiten  $\text{MnO}$  und für die Ordnungen AF3, AF4 und AF5 aufgrund der hier auftretenden Doppelschichten jeweils vier Formeleinheiten  $\text{MnO}$ .

Die magnetischen Ordnungen in der Wurtzit-Struktur können alle in einer gemeinsamen Einheitszelle von numerisch handhabbarer Größe beschrieben werden. Diese „orthohexagonale“ Zelle enthält acht Formeleinheiten  $\text{MnO}$  und ist für keine der magnetischen Ordnungen eine primitive Zelle. Dies hat, wie gezeigt wird, insbesondere Auswirkungen auf die numerischen Rechnungen bei zugelassener ionischer Relaxation, da in der nichtprimitiven Einheitszelle mehr Freiheitsgrade für die Bewegung der Ionen zugelassen werden, als für die Symmetrie des Problems eigentlich notwendig sind.

Weiterhin wurde in Konvergenztests an der primitiven Zelle des experimentellen Grundzustandes *rs*-AF2 eine *cut-off*-Energie von 400 eV und ein  $\mathbf{k}$ -Punktsatz von  $8 \times 8 \times 8 = 512$   $\mathbf{k}$ -Punkten in der gesamten Brillouin-Zone bestimmt, sodass Konvergenz vorliegt (siehe hierzu auch Anhang B.). Der für die primitive Zelle des experimentellen Grundzustandes *rs*-AF2 bestimmte  $\mathbf{k}$ -Punktsatz wurde anschließend für die Elementarzellen aller anderen Strukturen und Ordnungen angepasst, sodass die Brillouin-Zone für alle Elementarzellen möglichst äquidistant

und mit der gleichen Dichte, wie für die primitive Elementarzelle von *rs*-AF2, abgedeckt wird. Schließlich wurde noch für alle magnetischen Ordnungen und Kristallstrukturen das Monkhorst-Pack-Schema [65] zur Generierung der  $\mathbf{k}$ -Punkte verwendet.

## 4 Grundzustand von MnO

### 4.1 GGA-Näherung

In diesem Abschnitt soll der Grundzustand von MnO bei tiefen Temperaturen im Rahmen der GGA-Näherung zur Beschreibung von Austausch und Korrelation ermittelt und diskutiert werden. Hierzu wird für alle magnetischen Ordnungen in allen drei Kristallstrukturen die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen ermittelt und verglichen. Die Kohäsionsenergie ist definiert als die Differenz der Gesamtenergie einer Formeleinheit MnO zur Summe der Gesamtenergien jeweils eines freien Mangan- und Sauerstoff-Atoms

$$E_{Koh} = - \left( E_{ges}^{MnO} - \left( E_{ges}^{Mn} + E_{ges}^O \right) \right) .$$

Prinzipiell könnten auch die vom Programmpaket VASP berechneten Gesamtenergien der verschiedenen magnetischen Ordnungen direkt verglichen werden. Diese haben jedoch als Referenzniveau die ohne Berücksichtigung von Spinpolarisation berechneten Gesamtenergien der Atome. Bei spinpolarisierten Rechnungen, wie sie in dieser Diplomarbeit durchgeführt werden, sind aber die berechneten Gesamtenergien, auch die der Atome, abhängig von der verwendeten Näherung des XC-Funktional und dürfen für verschiedene Näherungen des XC-Funktional nicht direkt mit einander verglichen werden. Die Kohäsionsenergie hingegen ist für alle XC-Funktionale auf ein festes Referenzniveau, nämlich die Gesamtenergien der freien Atome unter Berücksichtigung der Spinpolarisation, bezogen und damit sowohl zwischen verschiedenen XC-Funktionalen als auch mit Experimenten vergleichbar.

Im ersten Schritt wird die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen für alle magnetischen Ordnungen in den ungestörten Kristallstrukturen ermittelt und anschließend mit Hilfe des Modells des Superaustausches und einer effektiven Kopplung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn von  $Mn^{2+}$ -Ionen erklärt. In einem zweiten Schritt wird zusätzlich Relaxation der Atome erlaubt. Wenn die ungestörten Kristallstrukturen bereits gute Näherungen darstellen, so sollten sich bei erlaubter Atomrelaxation weder die Atompositionen noch die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen stark ändern.

Zuletzt werden wichtige Eigenschaften der jeweils energetisch günstigsten magnetischen Ordnungen aller Kristallstrukturen zusammengefasst. Insbesondere werden die Ergebnisse für die Ordnung *rs*-AF2 mit experimentellen Ergebnissen verglichen, da diese den experimentell bestimmten Grundzustand darstellt.

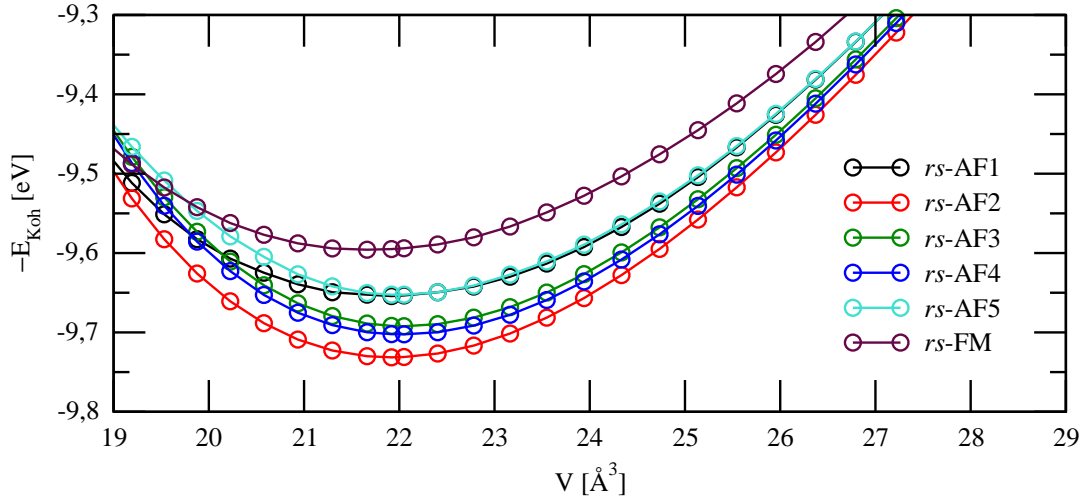
Alle Größen beziehen sich hier, wie auch im weiteren Verlauf dieser Diplomarbeit und sofern nicht anders angegeben, auf eine Formeleinheit (FE) MnO.

#### 4.1.1 Bestimmung des Grundzustandes der ungestörten Kristallstrukturen

##### Steinsalz-Struktur

In Abbildung 4.1 ist die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen für alle berücksichtigten magnetischen Ordnungen in der Steinsalz-Struktur dargestellt. Wie erwartet, erhält man mit der Ordnung *rs*-AF2 die energetisch günstigste Ordnung in der Steinsalz-Struktur. Die energetisch ungünstigste Anordnung ist die ferromagnetische Ordnung *rs*-FM. Ihr Minimum liegt etwa 135 meV über der Gleichgewichtsenergie von *rs*-AF2. Insgesamt ergibt sich, relativ

zur energetisch tiefsten Ordnung  $rs\text{-AF2}$ , die in Tabelle 4.1 zusammengefasste energetische Reihenfolge der Gleichgewichtsenergien der magnetischen Ordnungen.



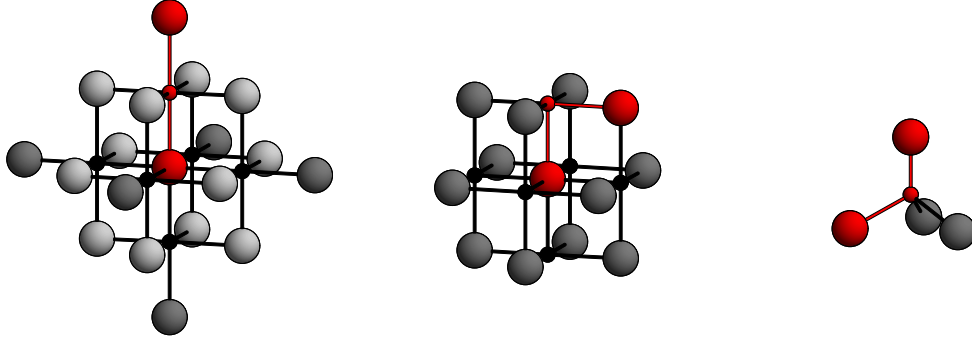
**Abbildung 4.1:** Abhängigkeit der Kohäsionsenergien vom Volumen für die magnetischen Ordnungen in der ungestörten Steinsalz-Struktur.

magn. Ordn.	$\Delta E$ [meV]
$rs\text{-AF2}$	0
$rs\text{-AF4}$	29
$rs\text{-AF3}$	39
$rs\text{-AF1}$	77
$rs\text{-AF5}$	79
$rs\text{-FM}$	135

**Tabelle 4.1:** Energetische Reihenfolge der magnetischen Ordnungen relativ zur Ordnung  $rs\text{-AF2}$  in der Steinsalz-Struktur.

Da die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen durch die diamagnetischen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen räumlich soweit von einander getrennt sind, dass sich die halbgefüllten  $3d$ -Orbitale zweier verschiedener  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen praktisch nicht überlappen, kann direkte Austauschwechselwirkung, welche zum Beispiel den Ferromagnetismus in einfachen Metallen gut beschreibt, hier nicht den richtigen Kopplungsmechanismus darstellen. Kramers erkannte, dass die antiferromagnetische Ordnung in Übergangsmetalloxiden, welche eine Steinsalz-Struktur besitzen, sehr gut durch einen indirekten „Superaustausch“ als Kopplungsmechanismus beschrieben werden kann [52], wobei die  $2p$ -Orbitale der diamagnetischen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen die  $3d$ -Orbitale von übernächsten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen koppeln (siehe auch Abbildung 4.3).

Ein 1950 von Anderson vorgeschlagenes Modell zur qualitativen Beschreibung des Superaustausches geht, wie das von Kramers, davon aus, dass aufgrund der oktaedrischen Koordinierung der Ionen, die  $2p$ -Orbitale der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen die  $3d$ -Orbitale zweier übernächster  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen entlang der kubischen Achsen, also über  $180^\circ$ -Winkel, koppeln. Eine Kopplung zwischen nächstenbenachbarten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen durch die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen wird hier vernachlässigt, aber prinzipiell nicht ausgeschlossen [2] (siehe auch Abbildung 4.2 Links und Mitte). Die Vernachlässigung der Kopplung zu nächsten Nachbarn ist gleichbedeutend mit der Existenz von vier unabhängigen einfach kubischen  $\text{Mn}^{2+}$ -Untergittern mit jeweils antiferromagnetischer Ordnung [2].



**Abbildung 4.2:** Kopplungen zu (über-)nächsten Nachbarn bei oktaedrischer und tetraedrischer Koordination der Ionen. Die großen Kugeln stellen die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen dar, die kleinen Kugeln sind die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen.

*Links:* Bei oktaedrischer Koordinierung werden übernächste Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen über ein einzelnes  $2p$ -Orbital des Sauerstoffes entlang eines  $180^\circ$ -Winkels gekoppelt.

*Mitte:* Nächste Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen werden in oktaedrischer Koordination nur indirekt gekoppelt.

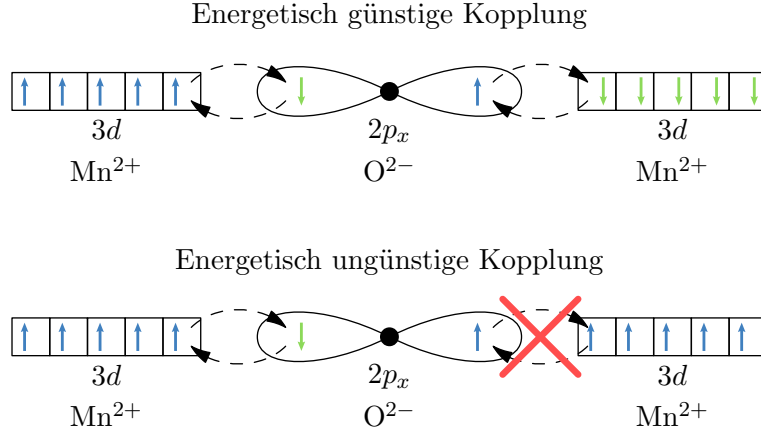
*Rechts:* Sind die Ionen tetraedrisch koordiniert, so hybridisieren die  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale des Sauerstoffes zu  $sp^3$ -Hybridorbitalen. Diese verbinden ausschließlich nächste Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen.

Anderson stützt sich in seiner Arbeit auf Ergebnisse experimenteller Untersuchungen durch Shull et al. [93], sieht aber den von Shull angegebenen Fall, dass die vier Untergitter nicht unabhängig, sondern, wie auch in dieser Diplomarbeit angenommen, kollinear ausgerichtet sind, als Spezialfall der unabhängigen Gitter. Diese Annahme ist aber ausschließlich für den Fall vernachlässigter Kopplung zwischen nächsten Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zulässig. In anderen Ansätzen zur Beschreibung des Superaustausches, ist, wie in [47] gezeigt wurde, die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen leicht antiferromagnetisch.

Die Idee der Kopplung übernächster  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mittels Superaustausch nach dem Modell von Anderson ist vereinfacht in Abbildung 4.3 dargestellt. Sind demnach die Gesamtspins der übernächsten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen antiparallel, so ist diese Kopplung energetisch günstig, da in beiden Bindungsbereichen die Elektronenspins gepaart sind (Abbildung 4.3 oben). Im Fall paralleler Gesamtspins der übernächsten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen treten in einem Bindungsbereich parallele Elektronenspins auf, weshalb diese Bindung energetisch ungünstig ist (Abbildung 4.3 unten).

magn. Ordn.	$\Delta E$ (relativ)
$rs$ -AF2	0
$rs$ -AF4	1
$rs$ -AF3, $rs$ -AF5	2
$rs$ -AF1, $rs$ -FM	3

**Tabelle 4.2:** Theoretische energetische Reihenfolge der magnetischen Ordnungen in der Steinsalz-Struktur relativ zur Ordnung  $rs$ -AF2 unter ausschließlicher Berücksichtigung von Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn. Die Energiedifferenzen sind lediglich relative Einheiten und ergeben sich aus der Differenz der Anzahlen antiparalleler und paralleler übernächster Nachbarn von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen gemäß Tabelle 3.1.



**Abbildung 4.3:** Superaustausch am Beispiel der Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn in der Steinsalz-Struktur nach dem Anderson-Modell. (Abbildung nach [35])

Nach dem Anderson-Modell sind also magnetische Ordnungen mit vielen antiparallelen übernächsten Nachbarn energetisch günstiger als Ordnungen mit parallelen übernächsten Nachbarn. Demnach folgt aus Gleichung (2.42) zusammen mit Tabelle 3.1 die in Tabelle 4.2 angegebene Anordnung der Kohäsionsenergien der magnetischen Ordnungen. Die Energiedifferenzen  $\Delta E$  sind hierbei relative Einheiten, die sich aus den Verhältnissen der Differenzen übernächster antiparalleler und paralleler Nachbarn von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ergeben. Zwar folgt mit *rs*-AF2 die richtige Grundzustandsordnung und mit *rs*-FM (neben *rs*-AF1) die energetisch ungünstigste Unordnung, allerdings stimmt die Anordnung der restlichen magnetischen Ordnungen nicht sehr gut überein.

magn. Ordn.	$\Delta E$ (relativ)
<i>rs</i> -AF2	0
<i>rs</i> -AF3, <i>rs</i> -AF4	1
<i>rs</i> -AF1	2
<i>rs</i> -AF5	3
<i>rs</i> -FM	6

**Tabelle 4.3:** Theoretische energetische Reihenfolge der Kohäsionsenergien der magnetischen Ordnungen in der Steinsalz-Struktur relativ zur Ordnung *rs*-AF2 nach dem Anderson-Modell unter Berücksichtigung von gleich starken Wechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Die Energiedifferenzen sind lediglich relative Einheiten und ergeben sich aus der Differenz der Anzahlen antiparalleler und paralleler nächster und übernächster Nachbarn von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen gemäß Gleichung (2.42) und Tabelle 3.1.

Die Annahme, dass die Kopplung zwischen nächstbenachbarten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen nicht vernachlässigbar ist, wie bei Anderson angenommen, sondern antiferromagnetisch und von gleicher Größe ist, wie die Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn, liefert etwas bessere Ergebnisse. Aus Gleichung (2.42) und Tabelle 3.1 folgt bei Berücksichtigung gleich starker antiferromagnetischer Kopplung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn die in Tabelle 4.3 zusammengefasste energetische Anordnung, wobei die Energieabstände zwischen den antiferromagnetischen Ordnungen äquidistant sind, der Abstand der ferromagnetischen Ordnung zur antiferromagnetischen Ordnung *rs*-AF5 jedoch dreimal so groß ist, wie der Energieabstand zwischen zwei antiferromagnetischen Ordnungen. Die Energiedifferenzen sind wieder in relativen

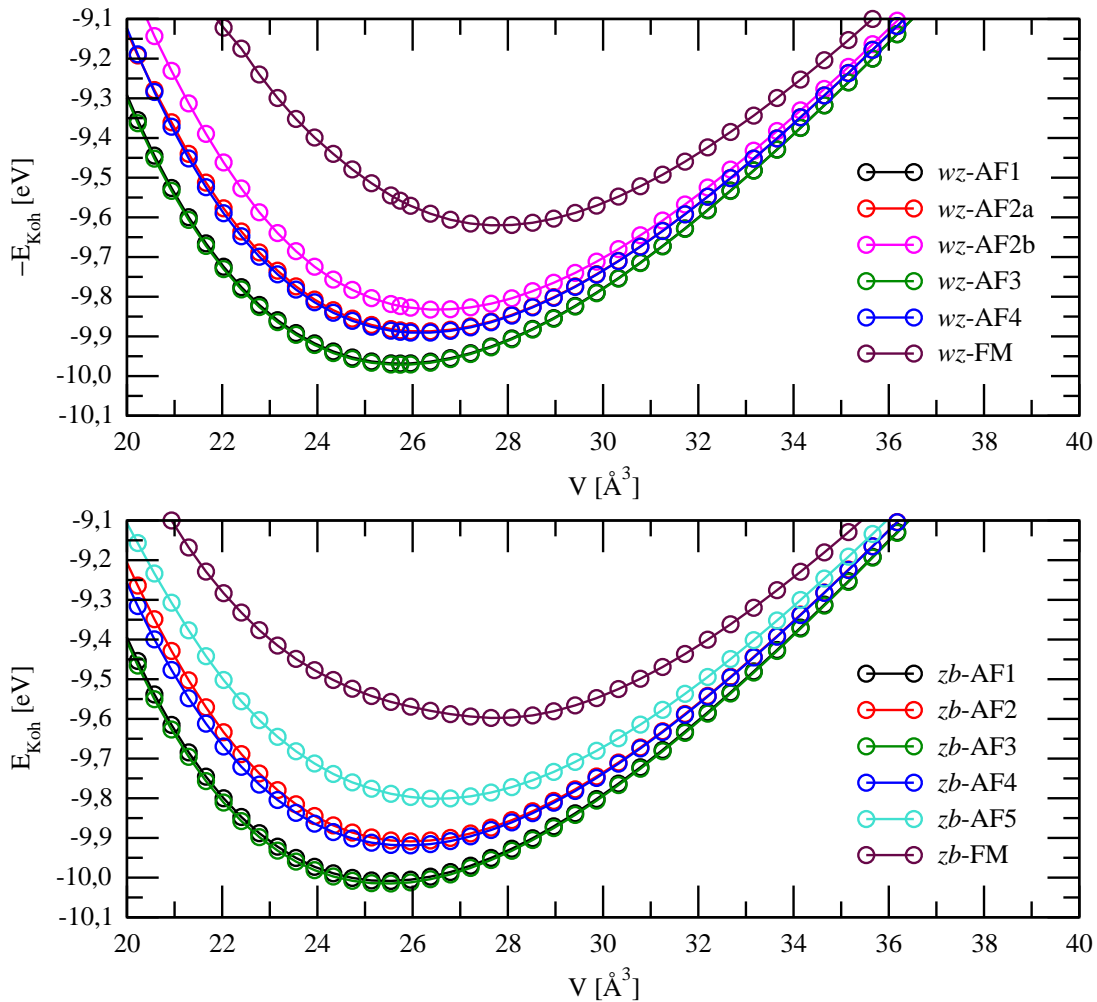


Einheiten angegeben.

Aus den beiden betrachteten Fällen lässt sich abschätzen, dass in MnO die tatsächliche Kopplungsstärke zwischen nächstbenachbarten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zwar von derselben Größenordnung, aber etwas kleiner sein muss, als die Kopplungsstärke zwischen übernächsten Nachbarn.

### Wurtzit- und Zinkblende-Struktur

In der Wurtzit- und Zinkblende-Struktur ergeben sich die in Abbildung 4.4 dargestellten Abhängigkeiten der Kohäsionsenergie vom Volumen. Da die Ionen in beiden Kristallstrukturen tetraedrisch koordiniert sind, sind auch die Abhängigkeiten der Kohäsionsenergie vom Volumen qualitativ wie auch quantitativ sehr ähnlich. Die energetisch günstigsten Ordnungen sind in beiden Kristallstrukturen die Ordnungen AF3 und AF1 und die energetisch ungünstigste Ordnung ist wieder die ferromagnetische Ordnung, welche in der Wurtzit-Struktur etwa 350 meV beziehungsweise in der Zinkblende-Struktur etwa 420 meV über dem energetisch niedrigsten Zustand liegt. Insgesamt ergibt sich für die beiden Kristallstrukturen die in Tabelle 4.4 zusammengefasste Reihenfolge der Gleichgewichtsenergien der magnetischen Ordnungen relativ zum jeweiligen energetisch günstigsten Zustand AF3.



**Abbildung 4.4:** Abhängigkeit der Kohäsionsenergien vom Volumen für die magnetischen Ordnungen in der Wurtzit- und Zinkblende-Struktur.

Die Diskussion der energetischen Ordnung mit Hilfe des Superaustausches ist im Falle der

Wurtzit- und Zinkblende-Struktur mit ihren tetraedrisch koordinierten Ionen nicht so einfach möglich, wie im Falle der Steinsalz-Struktur. Aufgrund der tetraedrischen Koordination der Ionen kommt es zu einer Hybridisierung der  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen zu  $sp^3$ -Hybridorbitalen. Wie in Abbildung 4.2 rechts gezeigt ist, koppeln diese Hybridorbitale nur nächstbenachbarte  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen. Ob diese Kopplung jedoch ferromagnetisch oder antiferromagnetisch ist, kann nach [47] aufgrund der Hybridisierung der Orbitale nicht explizit abgeleitet werden und kann für verschiedene Verbindungen unterschiedlich ausfallen.

magn. Ordn.	$\Delta E$ [meV]	magn. Ordn.	$\Delta E$ [meV]
<i>wz</i> -AF3	0	<i>zb</i> -AF3	0
<i>wz</i> -AF1	3	<i>zb</i> -AF1	7
<i>wz</i> -AF4	81	<i>zb</i> -AF4	96
<i>wz</i> -AF2a	84	<i>zb</i> -AF2	107
<i>wz</i> -AF2b	139	<i>zb</i> -AF5	214
<i>wz</i> -FM	351	<i>zb</i> -FM	418

**Tabelle 4.4:** Energetische Reihenfolge der magnetischen Ordnungen in der Wurtzit- (links) und Zinkblende-Struktur (rechts) relativ zur Ordnung *wz*-AF3 beziehungsweise *zb*-AF3.

Die Tatsache, dass für  $\text{MnO}$  in den beiden tetraedrischen Kristallstrukturen die antiferromagnetischen Ordnungen AF3 und AF1 energetisch am günstigsten sind, legt natürlich nahe, im vorliegenden Fall von einer antiferromagnetischen Kopplung auszugehen, welche aufgrund des im vorherigen Absatz gesagten nur zwischen nächsten Nachbarn wirkt. Aus Gleichung (2.42) und Tabelle 3.1 ergibt sich für die tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen, unter Berücksichtigung einer Kopplung ausschließlich zu nächsten Nachbarn, die in Tabelle 4.5 angegebene energetische Anordnung, welche in guter Übereinstimmung mit der tatsächlichen Anordnung der Kohäsionsenergien in Tabelle 4.4 ist.

magn. Ordn.	$\Delta E$ (relativ)
AF3, AF1	0
AF2, AF4	1
AF5	2
FM	4

**Tabelle 4.5:** Theoretische energetische Reihenfolge der magnetischen Ordnungen in tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen relativ zur Ordnung AF3 unter ausschließlicher Berücksichtigung von Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn. Die Energiedifferenzen sind lediglich relative Einheiten und ergeben sich aus der Differenz der Anzahlen antiparalleler und paralleler nächster Nachbarn gemäß Tabelle 3.1.

### Vergleich der verschiedenen Kristallstrukturen

Die Anordnungen der Kohäsionsenergien für die verschiedenen magnetischen Ordnungen in den betrachteten ungestörten Kristallstrukturen lassen sich qualitativ jeweils gut mit Hilfe einer antiferromagnetischen Kopplung zu (über-)nächsten Nachbarn, durch einen über die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen vermittelten Superaustausch, erklären.

Vergleicht man nun die Kristallstrukturen untereinander, so erkennt man, dass die tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen ein etwas größeres Gleichgewichtsvolumen haben, als

die oktaedrisch koordinierte Steinsalz-Struktur. Dies ist typisch für  $AB$ -Verbindungen, welche häufig sowohl stabile Hochdruck- (Steinsalz-Struktur), als auch stabile Niederdruck-Phasen (Wurtzit- und Zinkblende-Struktur) besitzen. Weiterhin ist die Aufspaltung der Kohäsionsenergien zwischen der energetisch günstigsten und der energetisch ungünstigsten Ordnung für die tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen deutlich größer als für die Steinsalz-Struktur, was auf eine sehr viel stärkere Kopplung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in diesen Strukturen hindeutet.

Betrachtet man zuletzt noch die Gleichgewichtsenergien der energetisch günstigsten Ordnungen der tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen  $wz$ -AF3 und  $wz$ -AF1 beziehungsweise  $zb$ -AF3 und  $zb$ -AF1 und vergleicht mit der Gleichgewichtsenergie der energetisch günstigsten Ordnung der Steinsalz-Struktur  $rs$ -AF2, so fällt auf, dass die Ordnung  $rs$ -AF2 eine deutlich höhere Kohäsionsenergie besitzt als die beiden tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen (Tabelle 4.6). Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass, entgegen der experimentellen Befunde, nicht die antiferromagnetische Ordnung  $rs$ -AF2 in der Steinsalz-Struktur, sondern die antiferromagnetische Ordnung  $zb$ -AF3 in der Zinkblende-Struktur den Grundzustand von antiferromagnetischem  $\text{MnO}$  bei tiefen Temperaturen in GGA-Näherung darstellt. Dieses offensichtliche Versagen der GGA-Näherung bei der Bestimmung des Grundzustandes wurde vor kurzem ebenfalls durch Chan et al. [19] bei der Untersuchung von  $\text{MnN}$  beobachtet. Die Ursache dieses Versagens der GGA-Näherung ist die unzureichende Beschreibung von Austausch und Korrelation in Systemen mit stark lokalisierten Elektronen.

magn. Ordn.	$\Delta E$ [meV]
$rs$ -AF2	0
$wz$ -AF3	-240
$zb$ -AF3	-284

**Tabelle 4.6:** Vergleich der Gleichgewichtsenergien der in jeder Kristallstruktur energetisch günstigsten magnetischen Ordnungen relativ zur Ordnung  $rs$ -AF2.

#### 4.1.2 Bestimmung des Grundzustandes bei zugelassener ionischer Relaxation

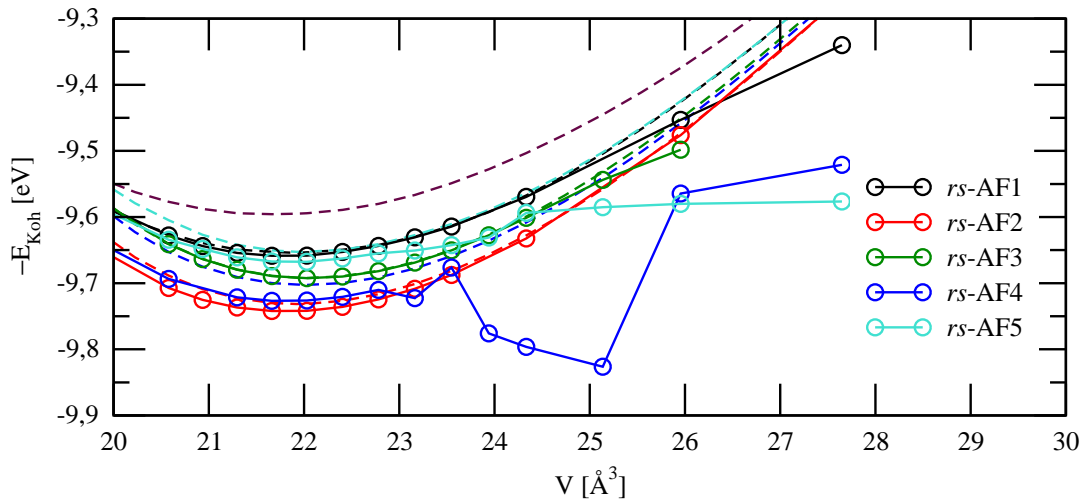
Der experimentelle Grundzustand  $rs$ -AF2 besitzt eine rhomboedrisch verzerrte Steinsalz-Struktur, welche durch den Störungswinkel  $\alpha_S$  charakterisiert werden kann (siehe Abbildung 3.1). Ebenso ist auch für die anderen magnetischen Ordnungen zu erwarten, dass eine etwas verzerrte Struktur einen zusätzlichen Energiegewinn bringt. Um diese verzerrten Strukturen für die jeweiligen magnetischen Ordnungen zu finden, wird nun ionische Relaxation zugelassen. Das heißt nach jeder selbstkonsistenten Lösung des elektronischen Problems werden die Hellmann-Feynman-Kräfte berechnet, die Basisvektoren des Gitters sowie die relativen Positionen der Ionen innerhalb der Elementarzellen entsprechend verändert und anschließend erneut das elektronische Problem mit den neuen Ionen-Koordinaten gelöst. Für die Veränderung der Basisvektoren des Gitters gilt dabei die Nebenbedingung, dass das Volumen der Elementarzelle konstant bleibt. Diese zusätzliche Selbstkonsistenz-Schleife wird durchlaufen bis die Hellmann-Feynman-Kräfte so klein werden, dass sich die Ionen-Positionen kaum mehr ändern und als konvergiert betrachtet werden können.

Da die numerische Behandlung der ionischen Relaxation von sehr großen Problemen, insbesondere bei der Zinkblende-Struktur, begleitet wurde, werden hier nur die Ergebnisse für die Steinsalz- und Wurtzit-Struktur wiedergegeben und diskutiert. (Für Rechnungen, die bei Volumina etwas weiter entfernt vom jeweiligen Gleichgewichtsvolumen durchgeführt wurden, konvergierte die Selbstkonsistenzschleife zur Bestimmung des elektronischen Grundzustandes häufig nicht und auch die ionische Relaxation benötigte zum Teil mehrere Hundert Schritte bis

zur Konvergenz oder konvergierte ebenfalls nicht. Weiterhin wurde zu Anfange der Diplomarbeit nach erfolgter ionischer Relaxation eine weitere selbstkonsistente Rechnung zur Bestimmung des elektronischen Grundzustandes mit der Tetraedermethode zur  $\mathbf{k}$ -Raumintegration durchgeführt. Für manche magnetischen Ordnungen konnten die Tetraeder in den zum Teil stark verzerrten Kristallstrukturen jedoch nicht mehr berechnet werden. Zu diesem Zeitpunkt wurden auch die Rechnungen an den ungestörten Kristallstrukturen mit dieser Methode durchgeführt. Die Tetraedermethode wurde danach gegen die stabilere Gauß-Methode ersetzt.)

### Steinsalz-Struktur

In Abbildung 4.5 ist die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen für die Steinsalz-Struktur bei erlaubter ionischer Relaxation dargestellt. Im Bereich des Gleichgewichtsvolumens der magnetischen Ordnungen und unterhalb davon ist der Verlauf der Kohäsionsenergien für alle magnetischen Ordnungen dem Verlauf der Kohäsionsenergien für die ungestörte Steinsalz-Struktur sehr ähnlich. Die Energie wird lediglich etwas durch die Verzerrung der Kristallstruktur abgesenkt. Für den Bereich oberhalb des Gleichgewichtsvolumens weicht der Verlauf der Kohäsionsenergie jedoch für alle Ordnungen außer  $rs\text{-AF2}$  deutlich vom erwarteten Verhalten ab. Eigentlich sollte sich für große Volumina die Struktur bei erlaubter ionischer Relaxation immer weniger von der idealen Steinsalz-Struktur unterscheiden. Tatsächlich treten aber an den Punkten wo die Kohäsionsenergie nach der ionischen Relaxation deutlich von der Kohäsionsenergie der ungestörten Steinsalz-Struktur abweicht, sehr starke Verschiebungen der Ionenpositionen und teilweise auch Probleme bei der numerischen Behandlung auf.



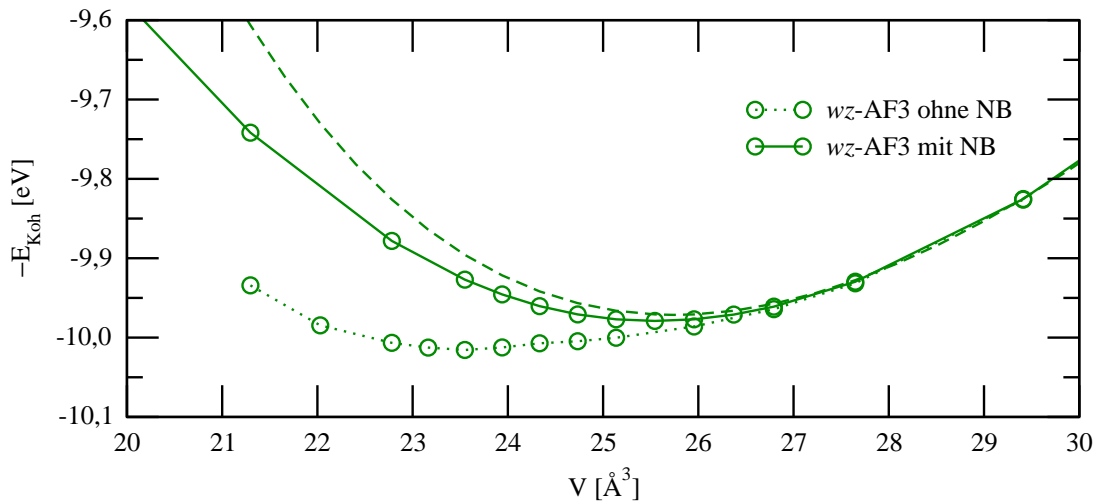
**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit der Kohäsionsenergien vom Volumen für die magnetischen Ordnungen in der Steinsalz-Struktur bei zugelassener ionischer Relaxation. Die gestrichelten Linien im Hintergrund zeigen die Abhängigkeiten für die ungestörte Steinsalz-Struktur. Linien gleicher Farbe entsprechen der gleichen magnetischen Ordnung. Für die ferromagnetische Ordnung wurde keine Relaxation durchgeführt, da hier die Kräfte in der ungestörten Steinsalz-Struktur symmetriebedingt bereits verschwinden.

Ursache für dieses widersprüchliche Verhalten ist die Existenz der beiden Niederdruck-Phasen mit Wurtzit- beziehungsweise Zinkblende-Struktur, welche zum einen nach Abbildung 4.4 ihre Gleichgewichts-Volumina gerade um  $26 \text{ Å}^3$  annehmen und die, wie ebenfalls im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, in GGA-Näherung energetisch deutlich günstiger sind. Für die antiferromagnetische Ordnung  $rs\text{-AF4}$  wird dies besonders deutlich. Hier gibt es mehrere Punkte, vor allem im Volumenbereich um  $24 \text{ Å}^3$  bis  $25 \text{ Å}^3$ , die energetisch besonders niedrig und etwa im

Bereich zwischen den Kohäsionsenergien der Ordnungen *zb*-AF4 und *zb*-AF5 der ungestörten Zinkblende-Struktur liegen. Eine nähere Betrachtung der Kristallstruktur nach ionischer Relaxation an diesen Punkten ergab tatsächlich, dass hier ein Phasenübergang von der Ordnung *rs*-AF4 in der Steinsalz-Struktur in die Ordnung *zb*-AF5 in einer gestörten Zinkblende-Struktur erfolgt ist. Dass sich beim Phasenübergang sogar die magnetische Ordnung geändert hat, ist damit zu erklären, dass beide magnetischen Ordnungen AF4 und AF5 sowohl in Steinsalz- als auch Zinkblende-Struktur eine abwechselnde Doppelschichtanordnung zeigen und die Elementarzellen daher ähnlich sind, so dass dieser Übergang prinzipiell erlaubt war. Die Relaxation der Ordnung *rs*-AF4 beim Volumen von etwa  $26 \text{ \AA}^3$  und  $28 \text{ \AA}^3$  hingegen wurde bereits im Stadium einer verzerrten Steinsalz-Struktur beendet, da dort offensichtlich ein lokales Kräfteminimum existiert, welches zum Abbruch der Relaxation geführt hat. Analog verhält es sich für die Ordnungen *rs*-AF1, *rs*-AF3 und *rs*-AF5, welche ebenfalls deutliche Abweichungen der Kohäsionsenergien vom ungestörten Fall zeigen. Auch hier wird die Relaxation in einer stark verzerrten Steinsalz-Struktur abgebrochen, da hier offensichtlich ein lokales Kräfteminimum existiert.

### Wurtzit-Struktur

Da für die Behandlung der Wurtzit-Struktur eine gemeinsame Elementarzelle mit acht Formeleinheiten MnO für alle magnetischen Ordnungen verwendet wurde, treten hier die bei der Steinsalz-Struktur beschriebenen Effekte noch deutlicher hervor. In Abbildung 4.6 ist daher exemplarisch nur die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen für die energetisch günstigste Ordnung *wz*-AF3 bei erlaubter ionischer Relaxation angegeben.



**Abbildung 4.6:** Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen für die antiferromagnetische Ordnung *wz*-AF3 in der Wurtzit-Struktur bei zugelassener ionischer Relaxation. Die gestrichelte Linie im Hintergrund entspricht der Ordnung *wz*-AF3 in der ungestörten Wurtzit-Struktur. Die gepunktete Linie zeigt die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen der Ordnung *wz*-AF3 bei ionischer Relaxation ohne Nebenbedingungen (NB), während bei der durchgezogenen Linie für die Ordnung *wz*-AF3 die Nebenbedingung gestellt wird, dass nur Bewegung der Atome in *c*-Richtung innerhalb der orthohexagonalen Zelle zugelassen wird.

Zu Anfang wurden gar keine Nebenbedingungen für die Relaxation gestellt. Dies führte jedoch für Volumina unterhalb des Gleichgewichtsvolumens zu einer sehr starken Verschiebung der Ionenpositionen, was sich gleichzeitig in einem sehr flachen Verlauf der Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen äußerte (gepunktete Linie in Abbildung 4.6).

Als Erklärung kann hier die Existenz der Hochdruck-Phase mit Steinsalz-Struktur gelten, welche ihr Gleichgewichtsvolumen bei etwa  $22 \text{ \AA}^3$  besitzt. Diese ist jedoch, aufgrund der unzureichenden Behandlung von Austausch und Korrelation in der GGA-Näherung, energetisch deutlich ungünstiger als die Niederdruck-Phasen mit Wurtzit- und Zinkblende-Struktur. Daher ist bei der ionischen Relaxation in GGA-Näherung prinzipiell kein Phasenübergang aus der Wurtzit- beziehungsweise Zinkblende-Struktur in die Steinsalz-Struktur möglich. Dennoch ist es durchaus denkbar, dass auch in GGA-Näherung, im Bereich zwischen den Gleichgewichtsvolumina der Steinsalz-Struktur auf der einen Seite und der Wurtzit- beziehungsweise Zinkblende-Struktur auf der anderen Seite, irgendeine Misch-Struktur aus diesen Grenzfällen existiert, welche dort energetisch noch günstiger ist als die ideale Wurtzit- und Zinkblende-Struktur.

In einem zweiten Schritt wurde bei der ionischen Relaxation in der Wurtzit-Struktur die Nebenbedingung gefordert, dass sich die Ionen innerhalb der Elementarzelle nur noch in der  $c$ -Richtung frei bewegen dürfen, um die Struktur künstlich in einer „wurtzit-artigen“ Struktur zu halten (durchgezogene Linie in Abbildung 4.6). Diese Nebenbedingung verringerte die Verschiebung der Atompositionen für Volumina kleiner als das Gleichgewichtsvolumen deutlich, was sich ebenfalls in der Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen widerspiegelt.

#### 4.1.3 Eigenschaften der energetisch günstigsten Ordnungen

In diesem Abschnitt sollen nun einige Eigenschaften der jeweils energetisch günstigsten magnetischen Ordnungen aller drei Kristallstrukturen  $rs$ -AF2,  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3 zusammengefasst und diskutiert werden. Insbesondere soll das Augenmerk dabei auf dem experimentellen Grundzustand  $rs$ -AF2 liegen.

##### Der experimentelle Grundzustand – $rs$ -AF2

Trotz der Tatsache, dass im Rahmen der GGA-Näherung die Kohäsionsenergie des experimentellen Grundzustandes  $rs$ -AF2 deutlich über den Kohäsionsenergien der energetisch günstigsten magnetischen Ordnungen der anderen beiden Kristallstrukturen,  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3, liegt und  $rs$ -AF2 damit nicht der theoretische Grundzustand in GGA-Näherung ist, werden wichtige Eigenschaften der Ordnung  $rs$ -AF2 dennoch recht gut beschrieben. In Tabelle 4.7 sind Werte sowohl für die Berechnungen an der ungestörten Steinsalz-Struktur (statisch) als auch der Berechnungen bei zugelassener Relaxation der Steinsalz-Struktur (relaxiert) zusammengefasst. Weiterhin sind Ergebnisse anderer theoretischer und experimenteller Arbeiten angegeben.

Die Gleichgewichts-Kohäsionsenergie  $E_{Koh}$ , das Gleichgewichts-Volumen  $V_0$ , der isotherme Kompressionsmodul im Gleichgewicht  $B_0$  sowie dessen Ableitung nach dem Druck  $B'_0$  werden durch Ausgleichsrechnung an der Zustandsgleichung nach Murnaghan [67] bestimmt. Aus dem Gleichgewichts-Volumen kann dann die (quasi-)kubische Gleichgewichts-Gitterkonstante  $a_0$  bestimmt werden. In der ungestörten Steinsalz-Struktur ist  $a_0$  die echte kubische Gleichgewichts-Gitterkonstante, während  $a_0$  in der verzerrten Steinsalz-Struktur der Gitterkonstanten eines kubischen Gitters mit demselben Volumen, wie dem Gleichgewichts-Volumen des verzerrten Gitters entspricht. In den zum Vergleich angegebenen anderen theoretischen und experimentellen Arbeiten sind nur die quasikubischen Gleichgewichts-Gitterkonstanten angegeben, weshalb die Gleichgewichts-Volumina hier entsprechend umgekehrt aus den quasikubischen Gleichgewichts-Gitterkonstanten bestimmt wurden.

Der Störungswinkel  $\alpha_S$  beschreibt die rhomboedrische Verzerrung der Steinsalz-Struktur aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung und gibt die Abweichung des Winkels zwischen den verzerrten quasikubischen Gittervektoren von  $90^\circ$  an (siehe Abbildung 3.1). Weiterhin ist das lokale magnetische Moment der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen  $M_{lok,Mn}$  angegeben. Dieses wird fast ausschließlich durch die Elektronen in den  $3d$ -Orbitalen bestimmt und sein Wert ist damit ein gutes Maß,

um Aussagen über die Stärke der intraatomaren Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung der Elektronen dieser Orbitale abzuleiten.

	GGA			Theorie relaxiert	Experiment	
	statisch	relaxiert				
$E_{Koh}$ [eV]	9,731	9,743	6,2	(LCAO-HF) [96]	9,5	[7]
$a_0$ [Å]	4,442	4,436	4,5260	(LCAO-HF) [96]	4,4365	(4,2 K) [89]
			4,46	(GGA) [31]	4,4315	(5 K) [20]
			4,48	(GGA+ $U$ ) <sup>1</sup> [33]	4,4302	(8 K) [92]
			4,40	(PBE0) [33]		
$V_0$ [Å <sup>3</sup> ]	21,919	21,818	23,1784	(LCAO-HF) [96]	21,8304	(4,2 K) [89]
			22,18	(GGA) [31]	21,7567	(5 K) [20]
			22,48	(GGA+ $U$ ) <sup>1</sup> [33]	21,7368	(8 K) [92]
			21,30	(PBE0) [33]		
$B_0$ [GPa]	149,9	145,9	157	(GGA) [31]	149,6	<sup>2</sup> [101, 103]
					146,7	<sup>2</sup> [72, 103]
					148; 144	<sup>2,3</sup> [103]
$B'_0$	4,29	4,10	3,23	(GGA) [31]	5,28	<sup>2</sup> [101]
					4,8	<sup>2</sup> [72]
					4,0; 5,28	<sup>2,3</sup> [103]
$\alpha_S$ [°]	—	1,75	0,47	(LCAO-HF) [96]	0,43	(4,2 K) [89]
			1,68	(LSDA) [75]	0,60	(5 K) [20]
			1,69	(GGA) [75]	0,62	(8 K) [92]
			0,56	(GGA+ $U$ ) <sup>1</sup> [33]		
			0,88	(PBE0) [33]		
$M_{lok,Mn}$ [ $\mu_B$ ]	4,30	4,29	4,932	(LCAO-HF) [96]	4,58	(5 K) [20]
			4,47	(GGA) [31]		
			4,69	(GGA+ $U$ ) <sup>1</sup> [33]		
			4,52	(PBE0) [33]		

<sup>1</sup> PBE-Parametrisierung für die GGA-Näherung,  $U=6,0$  eV

<sup>2</sup> Die Messungen wurden bei Raumtemperatur für paramagnetisches MnO durchgeführt.

<sup>3</sup> Die Werte für  $B'_0$  wurden nicht selbst berechnet, sondern als Parameter festgelegt, um damit die Werte für  $B_0$  berechnen zu können.

**Tabelle 4.7:** Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften von antiferromagnetischem MnO im experimentellen Grundzustand  $rs$ -AF2.

Als wichtiges Resultat ist festzuhalten, dass sich, aufgrund der sehr geringen Verzerrung der Steinsalz-Struktur, die Werte sämtlicher Eigenschaften zwischen gestörter und ungestörter Kristallstruktur nur sehr geringfügig unterscheiden. Für die meisten Eigenschaften sind die Abweichungen der in GGA-Näherung bestimmten Werte zu experimentell bestimmten Werten, sowohl in der gestörten, als auch der ungestörten Steinsalz-Struktur, ebenfalls sehr klein. Der Betrag der Kohäsionsenergie  $E_{Koh}$  etwa wird in GGA-Näherung lediglich um etwa 2 % überschätzt, während die (quasi-)kubische Gleichgewichts-Gitterkonstante  $a_0$  sogar deutlich weniger als 1 % von den experimentell bestimmten Werten abweicht. Die von Towler et al. [96] durchgeführten Hartree-Fock-Rechnungen zeigen für diese beiden Größen die typischen Abweichungen der Hartree-Fock-Näherung. Die Vernachlässigung von Korrelation in der Hartree-Fock-Näherung bedeutet effektiv eine Unterschätzung der Abschirmung des Coulomb-Potentials der Elektro-

nen, was sich letztlich sowohl in einer betragsmäßig zu kleinen Kohäsionsenergie als auch zu großen Gleichgewichts-Gitterkonstante äußert. Der von Fang et al. [31] angegebene, ebenfalls in GGA-Näherung berechnete Wert der Gleichgewichts-Gitterkonstanten ist hingegen in guter Übereinstimmung mit dem im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Wert.

Ebenso wie die beiden ersten Größen, ist auch der berechnete isotherme Kompressionsmodul in guter Übereinstimmung sowohl mit experimentellen Werten, als auch dem theoretischen Wert von Fang et al. [31]. Der Wert der Ableitung des isothermen Kompressionsmoduls nach dem Druck am Gleichgewichts-Volumen  $B'_0$  weicht mit über 10 % dagegen deutlicher von den experimentell bestimmten Werten ab, andererseits ist die Abweichung immer noch geringer als bei dem von Fang et al. [31] angegebenen Wert.

Besonders groß ist die Abweichung des in GGA-Näherung bestimmten Störungswinkels  $\alpha_S$  vom experimentellen Wert. Hier wird der experimentelle Wert etwa um einen Faktor 3 überschätzt. Vergleicht man hingegen mit den von Pask et al. [75] angegebenen, in LSDA- und GGA-Näherung bestimmten Werten, so stimmen diese sehr gut mit dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Wert überein. Die starke Überschätzung der rhomboedrischen Verzerrung ist also offenbar ein generelles Problem bei der Verwendung (semi-)lokaler Näherungen zur Beschreibung von Austausch und Korrelation. Während die Ergebnisse der Hartree-Fock-Rechnungen von Towler et al. [96] für die Kohäsionsenergie und Gleichgewichts-Gitterkonstante recht deutliche Abweichungen zum Experiment zeigen, unterschätzen sie den Störungswinkel zwar etwas, haben aber im Vergleich zu den (semi-)lokalen Näherung hier eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Die leichte Unterschätzung der rhomboedrischen Verzerrung ist auf die fehlende Beschreibung von Korrelation in der Hartree-Fock-Näherung zurückzuführen.

Die abschließende Betrachtung des lokalen magnetischen Momentes  $M_{lok,Mn}$  der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen stützt die bereits gemachten Feststellungen. Mit 6 % Abweichung ist die Unterschätzung des in dieser Arbeit gefundenen Wertes vom experimentellen Wert zwar nicht allzu groß, dennoch gibt sie einen weiteren Hinweis darauf, dass Austausch und Korrelations, vor allem für die Elektronen in den  $3d$ -Orbitalen, nicht richtig beschrieben werden. Ein ähnliches Resultat zeigt das Ergebnis von Fang et al. [31], jedoch ist hier die Abweichung vom experimentellen Wert etwas geringer. Das in Hartree-Fock-Näherung von Towler et al. [96] bestimmte lokale magnetische Moment der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ist dagegen deutlich größer als der experimentelle Wert. Dies begründet sich wieder darin, dass in Hartree-Fock-Näherung nur Austausch berücksichtigt wird, weshalb eine starke Spinpolarisation der Elektronen in den  $3d$ -Orbitalen energetisch am günstigsten ist. Die Folge ist ein entsprechend großes lokales magnetisches Moment der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen.

### Die energetisch günstigsten Ordnungen der tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen – $wz\text{-AF3}$ und $zb\text{-AF3}$

Die Ergebnisse für die energetisch günstigsten Ordnungen der beiden tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen,  $wz\text{-AF3}$  und  $zb\text{-AF3}$ , sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Da die Wurtzit-Struktur ein hexagonales Bravais-Gitter und die Zinkblende-Struktur ein kubisch-flächenzentriertes Bravais-Gitter besitzen, wurden die (quasi-)hexagonalen beziehungsweise (quasi-)kubischen Gleichgewichts-Gitterkonstanten entsprechend angegeben. Sämtliche durch Ausgleichsrechnung an der Zustandsgleichung nach Murnaghan [67] bestimmten Größen der ungestörten Kristallstrukturen stimmen für beide Ordnungen sehr gut überein. Im Vergleich zur Ordnung  $rs\text{-AF2}$  sind die Kohäsionsenergien der tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen, wie bereits früher erwähnt, betragsmäßig deutlich größer. Die Ursache hierfür ist die unzureichende Beschreibung von Austausch und Korrelation in der GGA-Näherung, vor allem für die Elektronen der  $3d$ -Orbitale.

Die Gleichgewichts-Volumina sind im Vergleich zur Ordnung  $rs\text{-AF2}$  etwas größer, während



	<i>wz</i> -AF3		<i>zb</i> -AF3	
	statisch	relaxiert <sup>1</sup>	statisch	relaxiert
$E_{Koh}$ [eV]	9,971	9,979	10,015	10,020
$a_0$ [Å]	3,314	3,229	—	—
$c_0$ [Å]	5,412	5,556	—	—
$c_0/a_0$	$\sqrt{8/3} = 1,633$	1,721	—	—
$u_0$	$3/8=0,375$	0,363	—	—
$a_0$ [Å]	—	—	4,669	4,662
$V_0$ [Å <sup>3</sup> ]	25,741	25,544	25,439	25,333
$B_0$ [GPa]	111,9	99,2	112,9	106,0
$B'_0$	3,93	2,14	3,55	4,30
$M_{lok,Mn}$ [ $\mu_B$ ]	4,10	4,08	4,05	4,03

<sup>1</sup> Ergebnisse der Relaxation unter der Nebenbedingung, dass sich die Ionen nur in *c*-Richtung bewegen dürfen.

**Tabelle 4.8:** Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften von antiferromagnetischem MnO in den energetisch günstigsten Ordnungen der tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen *wz*-AF3 und *zb*-AF3.

der Kompressionsmodul ebenso wie dessen Ableitung nach dem Druck deutlich kleiner sind. Dieses Verhalten ist typisch für Niederdruckphasen.

Weiterhin ist auch das lokale magnetische Moment der Mn<sup>2+</sup>-Ionen deutlich kleiner als in der Ordnung *rs*-AF2.

Bei erlaubter ionischer Relaxation kommt es in der Ordnung *wz*-AF3 zu einer starken Streckung der orthohexagonalen Zelle in *c*-Richtung, bei gleichzeitiger Stauchung senkrecht dazu, was sich in einem deutlich vergrößerten Verhältnis  $c_0/a_0$  im Vergleich zur idealen Wurtzit-Struktur mit  $c_0/a_0 = \sqrt{8/3}$  äußert. Eine weitere Folge der verhältnismäßig starken Formänderung ist ein deutlich verringerter Kompressionsmodul und ebenso eine Verringerung von dessen Ableitung nach dem Druck. Für die Ordnung *zb*-AF3 ist der Einfluss der Relaxation dagegen deutlich geringer. Die Ursache hierfür ist, dass zum einen die Zinkblende-Struktur in GGA-Näherung die energetisch günstigste und damit auch von vornherein stabilste ist und zum anderen, dass die für die Relaxation der Ordnung *zb*-AF3 verwendete Elementarzelle deutlich kleiner ist als die orthohexagonale Zelle, welche für die Ordnung *wz*-AF3 verwendet wurde. Damit sind letztlich zusätzliche Zwangsbedingungen verbunden, die weniger Bewegungsfreiheitsgrade für die Ionen in der Ordnung *zb*-AF3 lassen.

## 4.2 Bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation der 3d-Elektronen durch Hartree-Fock-artige XC-Funktionale

In diesem Abschnitt werden die im vorhergehenden Abschnitt in GGA-Näherung bestimmten Eigenschaften der jeweils energetisch günstigsten Ordnungen aller drei Kristallstrukturen, *rs*-AF2, *wz*-AF3 und *zb*-AF3, in erweiterten Näherungen des XC-Funktional untersucht. Ziel ist es dabei, eine bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation, vor allem für die 3d-Elektronen der Mn<sup>2+</sup>-Ionen, zu erreichen. Die erste Näherung ist der GGA+*U*-Ansatz nach Dudarev et al. [26], bei welchem das GGA-Funktional mittels des Parameters *U* um eine zusätzliche effektive intraatomare Coulomb-Abstoßung erweitert wird und welche direkt nur auf

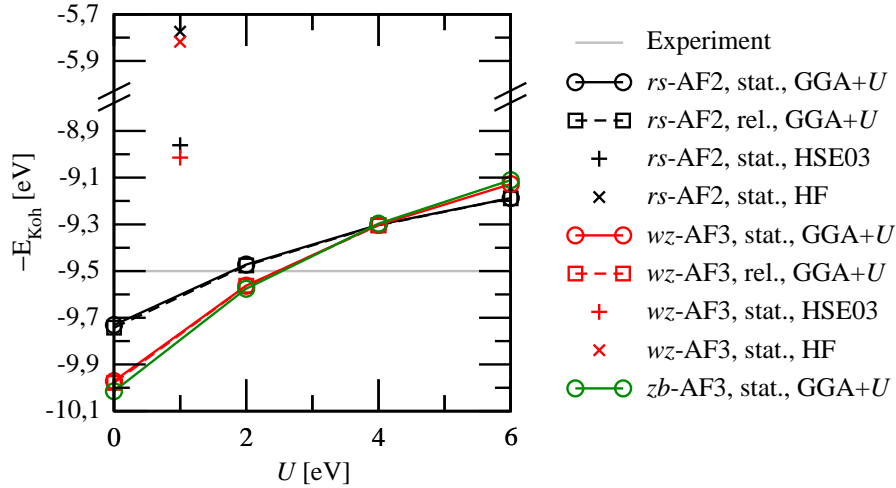
die Elektronen der  $3d$ -Orbitale wirkt. Als zweites wird das HSE03-Funktional verwendet [42]. Hier wird ein Teil des, nur von der Dichte beziehungsweise von Dichtegradienten abhängigen, semilokalen GGA-Austausches durch einen entsprechenden Anteil „echten“, das heißt zustandsabhängigen, Hartree-Fock-Austausch ersetzt. Weiterhin liegt es, aufgrund der Verwendung der beiden Hartree-Fock-artigen Erweiterungen der GGA-Näherung, nahe, zum Vergleich auch reine Hartree-Fock-Rechnungen durchzuführen.

Im  $\text{GGA}+U$ -Ansatz kann der Parameter  $U$  frei gewählt werden. Für die Berechnungen in dieser Diplomarbeit wurden daher für  $U$  die Werte 2,0 eV, 4,0 eV und 6,0 eV verwendet, um damit einen breiten Parameterbereich abzudecken. Da man außerdem für  $U=0,0$  eV wieder die reine GGA-Näherung erhält, werden die Ergebnisse der GGA-Näherung des vorherigen Abschnitts hier übernommen und als Spezialfall der  $\text{GGA}+U$ -Näherung bei  $U=0,0$  eV behandelt. Für alle drei Ordnungen wurden in der  $\text{GGA}+U$ -Näherung Berechnungen an den ungestörten Kristallstrukturen, für die Ordnungen  $rs\text{-AF2}$  und  $wz\text{-AF3}$  außerdem Berechnungen bei zugelassener ionischer Relaxation durchgeführt. Die Relaxation der Ordnung  $wz\text{-AF3}$  unterlag dabei wieder der Nebenbedingung, dass sich die Ionen nur in  $c$ -Richtung bewegen dürfen, um die Kristallstruktur künstlich in einer „wurtzit-artigen“ Kristallstruktur zu halten. Trotz der Zwangsbedingung verformte sich die verwendete orthohexagonale Elementarzelle der Ordnung  $wz\text{-AF3}$  bei dem Wert von  $U=6,0$  eV für Volumina unterhalb des Gleichgewichts-Volumens so stark, dass eine Ausgleichsrechnung an der Murnaghan-Zustandsgleichung nicht mehr sinnvoll möglich war, weshalb hierfür keine Ergebnisse angegeben werden können. Im Fall der Relaxation ohne irgendwelche zusätzlichen Zwangsbedingungen konnte bei dem Wert von  $U=6,0$  eV sogar ein vollständiger Phasenübergang von der Ordnung  $wz\text{-AF3}$  in der Wurtzit-Struktur in eine antiferromagnetische Ordnung in der Steinsalz-Struktur beobachtet werden. Die antiferromagnetische Ordnung in der Steinsalz-Struktur nach dem Phasenübergang ist keine der bekannten Ordnungen, sondern eine Ordnung, welche sich durch abwechselnde Stapel von jeweils vier ferromagnetischen (410)-Schichten gleicher Magnetisierungsrichtung auszeichnet. Da die numerischen Berechnungen mit den HSE03- beziehungsweise Hartree-Fock-Näherungen zur Beschreibung von Austausch und Korrelation sehr viel Rechenzeit beanspruchen, wurden diese lediglich an den ungestörten Kristallstrukturen und nur für die Ordnungen  $rs\text{-AF2}$  und  $wz\text{-AF3}$  durchgeführt.

Betrachtet werden wieder die durch Ausgleichsrechnung an der Murnaghan-Zustandsgleichung [67] bestimmten Größen Kohäsionsenergie  $E_{\text{Koh}}$ , Gleichgewichts-Volumen  $V_0$ , Kompressionsmodul  $B_0$  und die Druckableitung des Kompressionsmoduls  $B'_0$ . Die Gleichgewichts-Gitterkonstanten werden hier nicht explizit betrachtet, da ein direkter Vergleich der unterschiedlich definierten Gitterkonstanten der hexagonalen Wurtzit-Struktur mit denen der kubischen Steinsalz- beziehungsweise Zinkblende-Struktur für die Diskussion an dieser Stelle nicht sinnvoll ist. Weiterhin wird für die Relaxation in  $\text{GGA}+U$ -Näherung der Störungswinkel  $\alpha_S$  der experimentellen Grundzustandsordnung  $rs\text{-AF2}$  betrachtet. Zuletzt wird außerdem auf die Abhängigkeit des lokalen magnetischen Momentes der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen von den verwendeten Funktionalen eingegangen. Da dieses, wie in den Tabellen 4.7 und 4.8 zu sehen ist, kaum durch die Relaxation beeinflusst wird, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit auch für die  $\text{GGA}+U$ -Näherung nur die Werte aus den ungestörten Kristallstrukturen angegeben. Weiterhin sind die lokalen magnetischen Momente für alle Funktionalen am Gleichgewichts-Volumen der jeweiligen Ordnung in GGA-Näherung bestimmt worden. Dies ist jedoch gerechtfertigt, da der dadurch gemachte Fehler klein ist. Zwar vergrößert sich, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, das Gleichgewichts-Volumen für große Werte von  $U$ , vor allem für die Ordnungen  $wz\text{-AF3}$  und  $zb\text{-AF3}$  deutlich, jedoch nimmt gleichzeitig die Variation des lokalen magnetischen Momentes über dem Volumen, sowohl mit steigendem  $U$ , als auch bei größerem Volumen deutlich ab.

### 4.2.1 Kohäsionsenergie und Bestimmung des Grundzustandes

Bevor die anderen Größen diskutiert werden, sollen zuerst die Kohäsionsenergien der drei Ordnungen  $rs$ -AF2,  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3 betrachtet werden, da hierdurch der theoretische Grundzustand festgelegt wird und der Hauptgrund für die Betrachtung weiterer Näherungen für das XC-Funktional gerade die Tatsache war, dass aus der GGA-Näherung der falsche theoretische Grundzustand folgt. Die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie von den verwendeten Funktionalen ist in Abbildung 4.7 dargestellt.



**Abbildung 4.7:** Abhängigkeit der Kohäsionsenergien der Ordnungen  $rs$ -AF2,  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3 für verschiedene Funktionalen. Grau hinterlegt ist die experimentelle Kohäsionsenergie für die Ordnung  $rs$ -AF2 aus Tabelle 4.7.

Deutlich zu erkennen ist für die  $GGA+U$ -Näherung zum einen, dass die Kohäsionsenergien sämtlicher Ordnungen mit wachsendem  $U$  ebenfalls ansteigen und zum anderen die große Ähnlichkeit des Verhaltens für die Ordnungen  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3 in den tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen. Besonders bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass für den Parameter  $U=6,0$  eV die Kohäsionsenergie des experimentellen Grundzustandes  $rs$ -AF2 in  $GGA+U$ -Näherung deutlich unterhalb der Kohäsionsenergien der Ordnungen  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3 in den tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen liegt und damit die Ordnung  $rs$ -AF2 nun auch den theoretischen Grundzustand bildet. Chan et al. beobachteten vor kurzem ebenfalls dieses Verhalten bei der Untersuchung von MnN [19]. Die Kohäsionsenergie der Ordnung  $rs$ -AF2 unterschätzt in  $GGA+U$ -Näherung mit  $U=6,0$  eV den experimentellen Wert betragsmäßig etwas, jedoch ist der Betrag der Abweichung vergleichbar mit der entsprechenden Überschätzung in GGA-Näherung.

Die Verwendung des HSE03-Funktional zur Beschreibung von Austausch und Korrelation unterschätzt den Betrag der experimentellen Kohäsionsenergie der Ordnung  $rs$ -AF2 um etwa 540 meV und damit etwas deutlicher als die  $GGA+U$ -Näherung mit den verwendeten Werten für  $U$ . Die relative Abweichung von knapp 6 % ist aber dennoch akzeptabel. In der Hartree-Fock-Näherung ist der Betrag der Kohäsionsenergie der Ordnung  $rs$ -AF2 aufgrund der fehlenden Beschreibung von Korrelation mit etwa 5,8 eV deutlich zu klein. Weder in Hartree-Fock-Näherung noch bei Verwendung des HSE03-Funktional ist die Kohäsionsenergie der Ordnung  $rs$ -AF2 kleiner als die Kohäsionsenergie der Ordnung  $wz$ -AF3, womit in diesen Funktionalen die Ordnung  $rs$ -AF2 nicht den Grundzustand darstellt, so wie es im Experiment beobachtet wird. In beiden Fällen ist jedoch die Energiedifferenz zwischen der Ordnung  $rs$ -AF2 und der Ordnung  $wz$ -AF3 mit etwa 53 meV beim HSE03-Funktional und etwa 44 meV in Hartree-Fock-

Näherung deutlich geringer als in GGA-Näherung, wo diese Differenz mit 240 meV etwa fünfmal größer ist. Beim Vergleich mit den anderen magnetischen Ordnungen stellte sich in der Hartree-Fock-Näherung weiterhin heraus, dass sämtliche anderen magnetischen Ordnungen energetisch günstiger sind als die Ordnung  $rs\text{-AF2}$ . Die Hartree-Fock-Näherung liefert also auch innerhalb der Steinsalz-Struktur einen falschen Grundzustand. Gleichzeitig beträgt die energetische Aufspaltung zwischen der energetisch niedrigsten Ordnung ( $rs\text{-FM}$ ) und der energetisch ungünstigsten Ordnung ( $rs\text{-AF2}$ ) in der Hartree-Fock-Näherung gerade einmal noch etwa 15 meV und ist damit deutlich niedriger als in allen anderen Näherungen des XC-Funktional.

#### 4.2.2 Weitere Eigenschaften der betrachteten Ordnungen

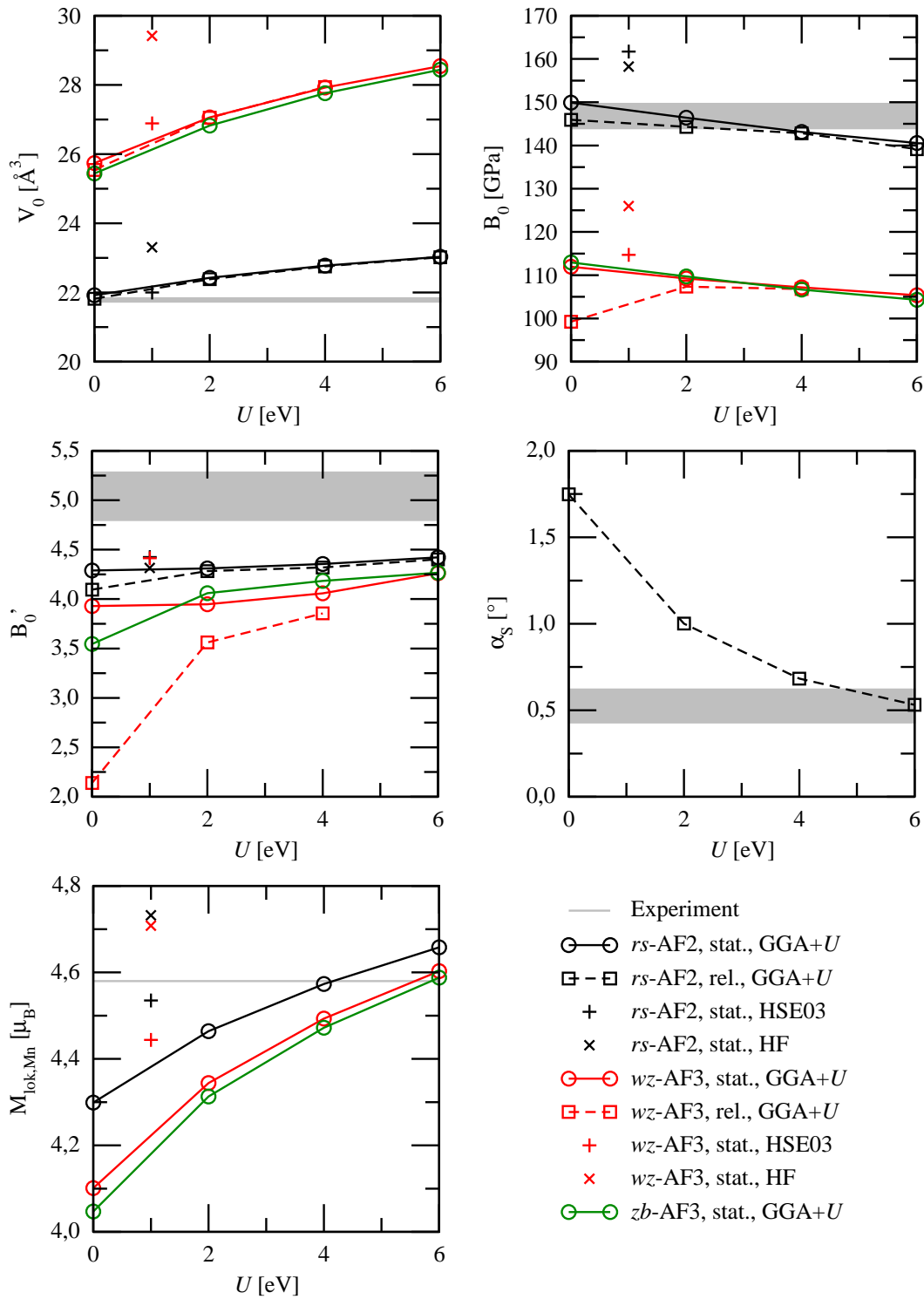
In Abbildung 4.8 ist die Abhängigkeit der anderen betrachteten Größen von den verwendeten Näherungen für das XC-Funktional dargestellt. Da insbesondere für die Ordnung  $rs\text{-AF2}$  ein Vergleich der Resultate mit experimentellen Ergebnissen erfolgen soll, wurden in Tabelle 4.9 neben den bereits bekannten Ergebnissen aus Tabelle 4.7 auch die Ergebnisse aus den erweiterten Näherungen des XC-Funktional zusammengefasst. Auch hier werden wieder die Rechnungen an den ungestörten Kristallstrukturen mit „statisch“ und die Rechnungen mit erlaubter ionischer Relaxation mit „relaxiert“ gekennzeichnet.

Für die  $\text{GGA}+U$ -Näherung fallen besonders zwei Dinge auf. Zum einen ist dies wieder die große Ähnlichkeit im Verhalten der Ordnungen  $wz\text{-AF3}$  und  $zb\text{-AF3}$  und zum anderen die Tatsache, dass sich die Eigenschaften der Ordnungen  $rs\text{-AF2}$  und  $wz\text{-AF3}$  bei zugelassener Relaxation für steigende Werte von  $U$  recht schnell den Eigenschaften der ungestörten Kristallstrukturen annähern. Die zusätzliche effektive Coulomb-Abstoßung, welche auf die Elektronen der  $3d$ -Orbitale der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wirkt, „stabilisiert“ also offenbar die ungestörten Kristallstrukturen.

Das Gleichgewichts-Volumen nimmt in  $\text{GGA}+U$ -Näherung für alle Ordnungen mit steigendem  $U$  zu und zeigt bei  $U=6,0$  eV für den experimentellen Grundzustand  $rs\text{-AF2}$  eine relative Abweichung von etwa 6 % zum experimentellen Wert, was aber lediglich einer relativen Abweichung von etwa 2 % der Gleichgewichts-Gitterkonstanten entspricht. Die gefundenen Werte sind vergleichbar mit dem Ergebnis aus GGA-Rechnungen von Franchini et al. [33]. Für die Ordnungen  $wz\text{-AF3}$  und  $zb\text{-AF3}$  vergrößert sich das Gleichgewichts-Volumen etwas stärker als für die Ordnung  $rs\text{-AF2}$ . Bei Verwendung des HSE03-Funktional ist das Gleichgewichts-Volumen der Ordnung  $rs\text{-AF2}$  in guter Übereinstimmung sowohl mit dem Experiment, als auch mit dem Wert aus der GGA-Näherung. Der von Franchini et al. mit Hilfe des, dem HSE-Funktional sehr ähnlichen, PBE0-Hybridfunktional gefundenen Wert unterschätzt hingegen das Gleichgewichts-Volumen leicht. Das Gleichgewichts-Volumen der Ordnung  $wz\text{-AF3}$  ist in HSE03-Näherung etwas größer als in GGA-Näherung. Die Hartree-Fock-Näherung liefert typischerweise mit etwa 7 % die deutlichste Überschätzung des Gleichgewichts-Volumens des experimentellen Grundzustandes  $rs\text{-AF2}$ , was aber auch nur etwas mehr als 2 % Überschätzung der Gleichgewichts-Gitterkonstanten bedeutet.

Die Kompressionsmoduln  $B_0$  nehmen in  $\text{GGA}+U$ -Näherung mit steigendem  $U$  für alle Ordnungen fast linear ab. Der Abfall beträgt dabei für die Ordnung  $rs\text{-AF2}$  etwa 2,5 GPa/eV und ist für die Ordnungen  $wz\text{-AF3}$  und  $zb\text{-AF3}$  mit etwa 1,2 GPa/eV beziehungsweise 1,5 GPa/eV etwas geringer. Bis zu einem Wert von etwa  $U=4,0$  eV ist der Kompressionsmodul in  $\text{GGA}+U$ -Näherung für die Ordnung  $rs\text{-AF2}$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment, für  $U=6,0$  eV wird der experimentelle Wert leicht unterschätzt. Sowohl die HSE03-Näherung, als auch die Hartree-Fock-Näherung überschätzen die experimentellen Werte der Ordnung  $rs\text{-AF2}$  dagegen mit etwa 6 bis 9 % etwas stärker.

Dass bereits kleine Werte für  $U$  im  $\text{GGA}+U$ -Ansatz eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse bringen, zeigt sich besonders deutlich an der Druckableitung des Kompressionsmoduls  $B'_0$ .



**Abbildung 4.8:** Abhängigkeit der betrachteten Eigenschaften der Ordnungen  $rs$ -AF2,  $wz$ -AF3 und  $zb$ -AF3 für verschiedene Funktionale. Grau hinterlegt sind die Bereiche der experimentellen Werte für die Ordnung  $rs$ -AF2 aus Tabelle 4.9.

Vor allem für die Relaxation bei der Ordnung  $wz\text{-AF3}$  zeigt sich, dass schon bei  $U=2,0$  eV der Unterschied zwischen relaxierter und ungestörter Kristallstruktur deutlich geringer wird. Für große Werte von  $U$  sowie das HSE03- und Hartree-Fock-Funktional nähern sich die Druckableitungen des Kompressionsmoduls für die meisten betrachteten Ordnungen stark an und befinden sich in einem Bereich zwischen 4,0 bis 4,5. Die einzige Ausnahme bildet die Ordnung  $wz\text{-AF3}$  in Hartree-Fock-Näherung, hier beträgt der Wert für  $B'_0$  über 13, weshalb dieser aufgrund der großen Abweichung in Abbildung 4.8 nicht mit dargestellt ist. Insgesamt werden jedoch für alle anderen Ordnungen und Funktionale die experimentellen Werte unterschätzt.

Auch für den Störungswinkel  $\alpha_S$  des experimentellen Grundzustandes  $rs\text{-AF2}$  ergibt sich eine sehr starke Abhängigkeit vom Parameter  $U$  in der  $\text{GGA}+U$ -Näherung. Bereits bei  $U=2,0$  eV beträgt der Störungswinkel nur noch etwa  $1^\circ$ . Für  $U=4,0$  eV und  $U=6,0$  eV ist er in sehr guter Übereinstimmung sowohl mit experimentellen Werten, als auch den Ergebnissen aus  $\text{GGA}+U$ - und PBE0-Rechnungen von Franchini et al..

Betrachtet man zuletzt noch das lokale magnetische Moment der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen  $M_{lok,Mn}$ , so ergibt sich auch hier eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse. Sowohl die Ergebnisse der  $\text{GGA}+U$ -Rechnungen als auch der HSE03-Rechnungen stimmen besser mit dem experimentellen Wert überein, als es für die reine GGA-Näherung der Fall ist.

### 4.2.3 Zusammenfassung

Insgesamt zeigt sich an allen betrachteten Eigenschaften, besonders aber an den Kohäsionsenergien und den lokalen magnetischen Momenten der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, dass die verwendeten, über die GGA-Näherung hinausgehenden, Hartree-Fock-artigen Ansätze  $\text{GGA}+U$  und HSE03 eine deutlich bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation für die Elektronen der  $3d$ -Orbitale und damit des Systems  $\text{MnO}$  insgesamt liefern. Trotz der besseren Beschreibung ergibt sich aber lediglich in der  $\text{GGA}+U$ -Näherung für  $U=6,0$  eV auch theoretisch der richtige Grundzustand  $rs\text{-AF2}$ .

Auch für die folgenden Betrachtungen der Zustandsdichten sowie des paramagnetischen Phasenüberganges in Molekularfelddnäherung kann durch die  $\text{GGA}+U$ -Näherung für  $U$  zwischen 4,0 eV und 6,0 eV sowie durch die HSE03-Näherung eine bessere Beschreibung als durch die GGA-Näherung erwartet werden.

	GGA		GGA+ $U^1$		HSE03	HF	Theorie	Experiment
	statisch	relaxiert	statisch	relaxiert	statisch	statisch	relaxiert	
$E_{Koh}$ [eV]	9,731	9,743	9,302	9,304	8,961	5,774	(LCAO-HF) [96]	9,5 [7]
$a_0$ [Å]	4,442	4,436	4,500	4,498	4,448	4,534	(LCAO-HF) [96] (GGA) [31] (GGA+ $U$ ) <sup>2</sup> [33] (PBE0) [33]	4,4365 (4,2 K) [89] 4,4315 (5 K) [20] 4,4302 (8 K) [92]
$V_0$ [Å <sup>3</sup> ]	21,919	21,818	22,775	22,756	22,000	23,307	(LCAO-HF) [96] (GGA) [31] (GGA+ $U$ ) <sup>2</sup> [33] (PBE0) [33]	21,8304 (4,2 K) [89] 21,7567 (5 K) [20] 21,7368 (8 K) [92]
$B_0$ [GPa]	149,9	145,9	143,1	142,8	161,7	158,2	(GGA) [31]	149,6 <sup>3</sup> [101, 103] 146,7 <sup>3</sup> [72, 103] 148; 144 <sup>3,4</sup> [103]
$B'_0$	4,29	4,10	4,35	4,32	4,42	4,3	(GGA) [31]	5,28 <sup>3</sup> [101] 4,8 <sup>3</sup> [72] 4,0; 5,28 <sup>3,4</sup> [103]
$\alpha_S$ [°]	—	1,75	—	0,68	—	—	(LCAO-HF) [96] (LSDA) [75] (GGA) [75] (GGA+ $U$ ) <sup>2</sup> [33] (PBE0) [33]	0,43 (4,2 K) [89] 0,60 (5 K) [20] 0,62 (8 K) [92]
$M_{Iok,Mn}$ [ $\mu_B$ ]	4,30	4,29	4,57	4,59	4,54	4,73	(LCAO-HF) [96] (GGA) [31] (GGA+ $U$ ) <sup>2</sup> [33] (PBE0) [33]	4,58 (5 K) [20]

<sup>1</sup>  $U=4,0$  eV<sup>2</sup> PBE-Parametrisierung für die GGA-Näherung,  $U=6,0$  eV<sup>3</sup> Die Messungen wurden bei Raumtemperatur für paramagnetisches MnO durchgeführt.<sup>4</sup> Die Werte für  $B'_0$  wurden nicht selbst berechnet, sondern als Parameter festgelegt, um damit die Werte für  $B_0$  berechnen zu können.**Tabelle 4.9:** Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften von antiferromagnetischem MnO im experimentellen Grundzustand *rs*-AF2.





## 5 Elektronische Struktur von MnO

Nachdem im vorhergehenden Kapitel der Grundzustand von MnO bei tiefen Temperaturen, dessen Eigenschaften sowie dessen Beschreibung im Rahmen verschiedener Näherungen für das XC-Funktional untersucht und diskutiert wurden, soll in diesem Kapitel die elektronische Struktur von MnO betrachtet werden.

Die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern werden vorrangig durch die Bandstruktur in der Region um die Bandlücke bestimmt. Hier soll jedoch nicht die volle Bandstruktur in der Brillouin-Zone diskutiert werden, sondern lediglich die Zustandsdichte (engl.: *density of states*, DOS). An ihr lassen sich bereits wesentliche Eigenschaften der Bandstruktur in der Region um die Bandlücke ableiten. Da sie eine integrale Größe ist, kann sie, vorausgesetzt die Brillouin-Zone wurde mit einem hinreichend dichten Netz an  $\mathbf{k}$ -Punkten abgetastet, direkt aus den bereits bestimmten Kohn-Sham-Eigenwerten berechnet werden. Die so gewonnene Zustandsdichte wird nachträglich durch Faltung mit einer Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 0,6 eV etwas verbreitert. Dies bedeutet zwar einen gewissen Informationsverlust, ermöglicht aber eine bessere Vergleichbarkeit mit Messungen zum Beispiel durch Photoelektronen-Spektroskopie bei denen das Auflösungsvermögen bei etwa 0,8 eV liegt. Durch Vergleich der Kohn-Sham-Eigenwerte an den verschiedenen  $\mathbf{k}$ -Punkten können außerdem in einfacher Weise die kleinste indirekte und die direkte Bandlücke bestimmt werden. Für die Bestimmung der direkten Bandlücke wird der  $\mathbf{k}$ -Punkt mit der kleinsten Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Band und dem niedrigsten unbesetzten Band gesucht. Die indirekte Bandlücke ergibt sich einfach als Energiedifferenz zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante. Nach diesem Bestimmungsschema kann natürlich die indirekte Bandlücke auch mit der direkten Bandlücke zusammenfallen.

Im ersten Abschnitt werden die Zustandsdichten für alle magnetischen Ordnungen in der Steinsalz- und Wurtzit-Struktur im Rahmen der GGA-Näherung betrachtet und der Einfluss der magnetischen Ordnung auf die Bandstruktur diskutiert. Anschließend erfolgt im zweiten Abschnitt die Behandlung der Zustandsdichten für die energetisch günstigsten Ordnungen *rs*-AF2 und *wz*-AF3 im Rahmen der anderen berücksichtigten Näherungen für das XC-Funktional sowie für *rs*-AF2 der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) und Bremsstrahlungsisochromaten-Spektroskopie (BIS, inverse Photoelektronen-Spektroskopie).

Um ausschließlich Effekte zu untersuchen, die auf die magnetische Ordnung zurückzuführen sind, wurden sämtliche Zustandsdichten für die ungestörten Kristallstrukturen und an dem in der GGA-Näherung des XC-Funktionalen bestimmten Gleichgewichts-Volumen der Ordnungen *rs*-AF2 beziehungsweise *wz*-AF3 berechnet.

### 5.1 GGA-Näherung

#### 5.1.1 Steinsalz-Struktur

In Abbildung 5.1 sind die nach Spinkanälen aufgelösten Zustandsdichten für alle magnetischen Ordnungen der Steinsalz-Struktur zusammengefasst. Dabei wurden neben der Gesamtzustandsdichte jedes Kanals auch die auf die *s*-, *p*- und *d*-Zustände projizierten partiellen Zustandsdichten (engl.: *partial density of states*, PDOS) bestimmt. Da im oktaedrischen Kristallfeld der

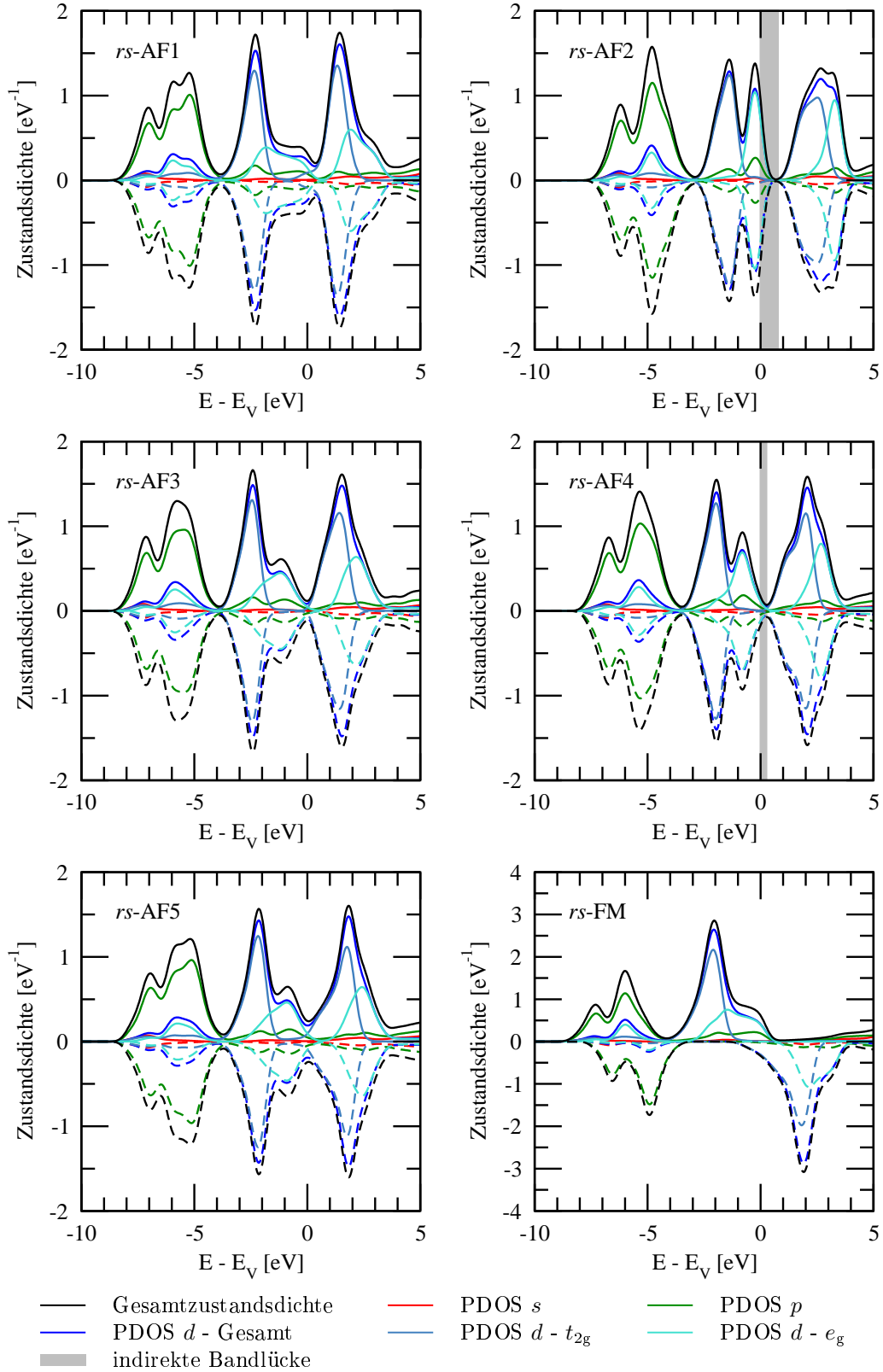
$\text{O}^{2-}$ -Ionen die energetische Entartung der  $d$ -Zustände teilweise aufgehoben wird, werden die  $d$ -Zustände entsprechend noch einmal in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände unterteilt. Die energetisch etwas tiefer liegenden  $t_{2g}$ -Zustände werden dabei von den  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen gebildet, während die energetisch etwas höher liegenden  $e_g$ -Zustände von den  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitalen gebildet werden. Die dargestellten Zustandsdichten sind für die Ordnungen mit Bandlücke an der Valenzbandoberkante und für die Ordnungen ohne Bandlücke an der Fermi-Energie ausgerichtet. Weiterhin sind in Abbildung 5.1, sofern vorhanden, die indirekten Bandlücken der jeweiligen magnetischen Ordnung dargestellt. Auf die Darstellung der direkten Bandlücken wurde verzichtet, da ihre Lage relativ zur Valenzbandoberkante für jede magnetische Ordnung unterschiedlich ist und die eingehendere Diskussion der direkten Bandlücke vor allem im Zusammenhang mit der vollen Bandstruktur sinnvoll ist, wenn man auch ihre genaue Lage in der Brillouin-Zone kennt.

Die obere Hälfte der Diagramme zeigt den Spinkanal mit dem Spin nach oben, die untere Hälfte dagegen den Spinkanal mit Spin nach unten. Für die antiferromagnetischen Ordnungen sind die Zustandsdichten der beiden Spinkanäle zwingend symmetrisch, für die ferromagnetische Ordnung dagegen nicht. Dies ergibt sich daher, dass die partiellen Zustandsdichten nicht nach einzelnen Atomen aufgelöst wurden. In den antiferromagnetischen Ordnungen existiert zu jedem Atom mit bestimmten Zuständen der einen Spinrichtung symmetriebedingt genau ein weiteres Atom mit entsprechenden Zuständen der entgegengesetzten Spinrichtung. In der ferromagnetischen Ordnung ist das nicht der Fall.

Die Zustandsdichten werden im Energiebereich von etwa -8 eV bis -4 eV vorrangig durch  $p$ -artige Zustände des Sauerstoffs geprägt. Daneben gibt es kleinere Anteile, welche den  $d$ -Zuständen des Mangans zuzuordnen sind. Sowohl die  $p$ -artigen, als auch die  $d$ -artigen partiellen Zustandsdichten zeigen dabei Peaks bei denselben Energien. Dies ist eine Folge der Hybridisierung der  $p$ -Orbitale des Sauerstoffes und der  $d$ -Orbitale des Mangans zu Bindungszuständen. Die Tatsache, dass die  $e_g$ -Zustände in diesem Bereich deutlicher ausgeprägt sind als die  $t_{2g}$ -Zustände, ergibt sich daher, dass die Bindungen in der Steinsalz-Struktur hauptsächlich zwischen den  $p$ -Orbitalen des Sauerstoffes und den  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitalen des Mangans ausgebildet werden, letztere bilden aber gerade die  $e_g$ -Zustände.

Im Energiebereich zwischen -3 eV bis zur Valenzbandoberkante bei 0 eV sowie im Bereich der Leitungsbänder wird die Zustandsdichte vor allem durch  $d$ -artige Zustände des Mangans geprägt. Für die Trennung der  $d$ -Zustände in Valenz- und Leitungsbänder ist die starke intraatomare Austauschwechselwirkung der Elektronen in den  $d$ -Orbitalen in den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen verantwortlich. Das  $d$ -artige Valenzband bildet sich dabei aus den besetzten  $d$ -Zuständen der einen Spinrichtung, während sich das  $d$ -artige Leitungsband aus den unbesetzten Zuständen mit entgegengesetzter Spinrichtung bildet. Nicht alle magnetischen Ordnungen besitzen eine Bandlücke. Dies ergibt sich aus der unterschiedlich starken Aufspaltung innerhalb der  $d$ -artigen Valenz- und Leitungsbänder. Vor allem die  $e_g$ -Zustände an der Valenzbandoberkante dominieren die Ausbildung oder das Schließen einer Bandlücke. Wenngleich die  $d$ -artigen Zustände in den Leitungsbändern sehr großen Anteil haben, so wird zum einen die Leitungsbandunterkante selbst von  $s$ -artigen Zuständen definiert und zum anderen werden die direkt darüber liegenden  $t_{2g}$ -Zustände, wie gezeigt wird, weniger stark verbreitert als die  $e_g$ -Zustände.

Besonders deutlich fällt die energetische Aufspaltung der  $d$ -artigen Valenz- und Leitungsbänder in  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände aufgrund des oktaedrischen Kristallfeldes der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen auf. Diese Aufspaltung ist, im Rahmen einer einfachen Kristallfeldtheorie, für alle magnetischen Ordnungen gleich groß. Dem untergeordnet gibt es außerdem Aufspaltungen innerhalb der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände. Da die Bindungen vor allem zwischen den  $e_g$ -Zuständen des Mangans und den  $p$ -Zuständen des Sauerstoffes ausgebildet werden und letztere gerade den Superaustausch zwischen übernächsten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen vermitteln, werden die  $e_g$ -Zustände sehr stark davon beeinflusst, welche magnetische Orientierung die übernächsten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen haben.



**Abbildung 5.1:** Zustandsdichten für die magnetischen Ordnungen der Steinsalz-Struktur in GGA-Näherung. Die durchgezogenen Linien zeigen den Spin-up-Kanal, die gestrichelten Linien den Spin-down-Kanal. Die Zustandsdichten sind für die Ordnungen mit Bandlücke an der Valenzbandoberkante und für die Ordnungen ohne Bandlücke an der Fermi-Energie ausgerichtet.

In den Ordnungen  $rs\text{-AF1}$  und  $rs\text{-FM}$  ist jedes  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion nach Tabelle 3.1 ausschließlich von übernächsten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen desselben, also parallel orientierten Untergitters umgeben, weshalb hier die Verbreiterung der  $e_g$ -Zustände am größten ist. In der Ordnung  $rs\text{-AF2}$  hingegen besitzt ein  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion nach Tabelle 3.1 ausschließlich übernächste  $\text{Mn}^{2+}$ -Nachbarn aus dem anderen, antiparallel orientierten Untergitter, weshalb die Energie der  $e_g$ -Zustände etwas abgesenkt und kaum verbreitert wird [95].

Die  $t_{2g}$ -Zustände tragen insgesamt nur sehr wenig zu den Bindungen bei, weshalb sie deutlich weniger durch die Ankopplung an die magnetischen Untergitter beeinflusst und damit auch weniger stark verbreitert werden. Nach [95] werden die  $t_{2g}$ -Zustände vorrangig durch die nächstbenachbarten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen beeinflusst. Die  $t_{2g}$ -Zustände der Ordnungen  $rs\text{-AF1}$  und  $rs\text{-AF2}$  sind kaum verbreitert, da diese nach Tabelle 3.1 sehr viele nächste Nachbarn des entgegengesetzt orientierten Untergitters haben. Die Ordnungen  $rs\text{-AF2}$  und  $rs\text{-AF4}$  haben dagegen nach Tabelle 3.1 gleich viele parallele und antiparallele nächste Nachbarn, weshalb hier eine kleine Verbreiterung der  $t_{2g}$ -Zustände sichtbar wird. Für die ferromagnetische Ordnung  $rs\text{-FM}$  ist die Verbreiterung am deutlichsten sichtbar, da hier jedes  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion ausschließlich von parallel orientierten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen umgeben ist.

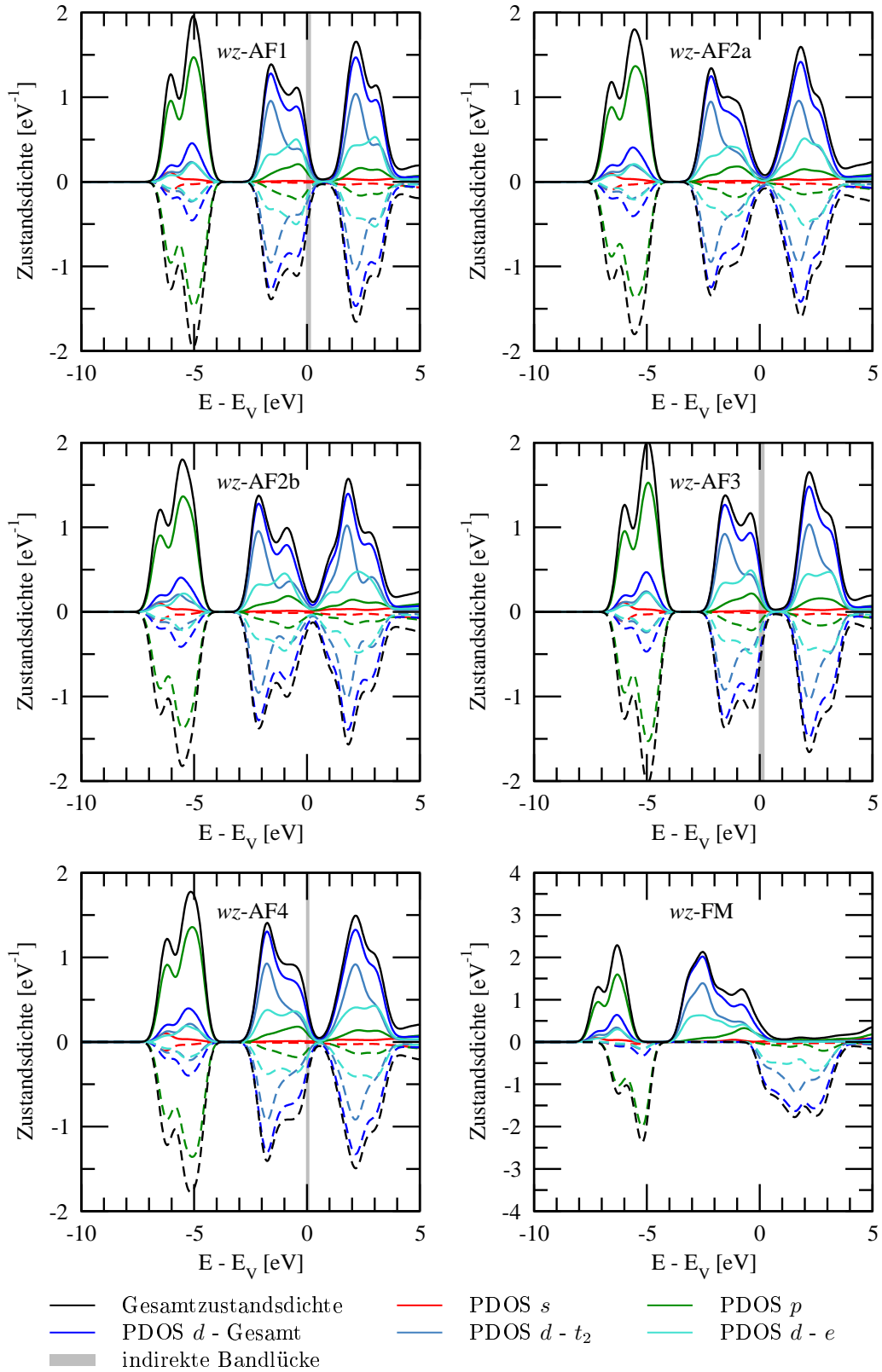
Betrachtet man abschließend noch die Größen der Bandlücken, so stellt man fest, dass lediglich die Ordnungen  $rs\text{-AF2}$  und  $rs\text{-AF4}$  überhaupt eine (indirekte) Bandlücke besitzen, wobei die Bandlücke der Ordnung  $rs\text{-AF2}$  etwas größer ist als die Bandlücke der Ordnung  $rs\text{-AF4}$ . Generell lässt sich aus Abbildung 5.1 ableiten, dass die energetisch favorisierten Ordnungen eine Tendenz zu größeren Bandlücken haben, während die energetisch ungünstigsten Ordnungen gar keine Bandlücken aufweisen. Dieser Zusammenhang zwischen Größe der Bandlücke und Größe der Kohäsionsenergie wird beim Vergleich mit den Hartree-Fock-artigen XC-Funktionalen noch deutlicher.

Die Größe der Bandlücke für die Ordnung  $rs\text{-AF2}$  beträgt in der GGA-Näherung etwa 0,8 eV und liegt damit deutlich unterhalb experimenteller Werte, welche Größen von 3,6 eV bis 4,2 eV angeben [24, 46, 27]. Die Ursache hierfür ist vor allem die schlechte Beschreibung von Austausch und Korrelation für die stark lokalisierten  $d$ -Elektronen des Mangans, da diese den Bereich um die Bandlücke dominieren.

### 5.1.2 Wurtzit-Struktur

Die in Abbildung 5.2 dargestellten Zustandsdichten der antiferromagnetischen Ordnungen in der Wurtzit-Struktur sind sich wesentlich ähnlicher, als die der Steinsalz-Struktur, da in der tetraedrisch koordinierten Wurtzit-Struktur nur die Kopplung zwischen nächstbenachbarten  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen eine Rolle spielt. Die Verhältnisse von antiparallelen zu parallelen nächsten Nachbarn variieren aber für die antiferromagnetischen Ordnungen nicht so stark, wie die entsprechenden Verhältnisse bezüglich übernächster Nachbarn.

Die  $d$ -artigen Bänder spalten in der Wurtzit-Struktur etwas weniger stark auf, als in der Steinsalz-Struktur. Das liegt vor allem daran, dass die Kristallfeldaufspaltung im tetraedrischen Kristallfeld lediglich  $4/9$  der Aufspaltung im oktaedrischen Kristallfeld beträgt [88]. Das Kristallfeldmodell sagt weiterhin voraus, dass im tetraedrischen Kristallfeld die  $t_2$ -Zustände, welche, analog zu den  $t_{2g}$ -Zuständen, aus den  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen gebildet werden, energetisch höher liegen als die  $e$ -Zustände, welche, analog zu den  $e_g$ -Zuständen, aus den  $d_{x^2-y^2}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitalen gebildet werden. Dies kann in Abbildung 5.2 nicht beobachtet werden. Viel mehr haben sowohl die  $t_2$ - als auch die  $e$ -Zustände Peaks bei den gleichen Energien, wobei der Schwerpunkt der  $t_2$ -Zustände relativ zu den  $e$ -Zuständen deutlich bei etwas niedrigeren Energien liegt. Die Ursache hierfür ist die starke Hybridisierung der  $t_2$ -Zustände des Mangans mit den  $p$ -Zuständen des Sauerstoffes in der tetraedrisch koordinierten Kristallstruktur und die damit verbundene Ausbildung von bindenden und antibindenden Molekülorbitalen [102, 88].



**Abbildung 5.2:** Zustandsdichten für die magnetischen Ordnungen der Wurtzit-Struktur in GGA-Näherung. Die durchgezogenen Linien zeigen den Spin-up-Kanal, die gestrichelten Linien den Spin-down-Kanal. Die Zustandsdichten sind für Ordnungen mit Bandlücke an der Valenzbandoberkante und für Ordnungen ohne Bandlücke an der Fermi-Energie ausgerichtet.

In der Wurtzit-Struktur haben die beiden energetisch günstigsten Ordnungen  $wz\text{-AF1}$  und  $wz\text{-AF3}$  eine direkte Bandlücke von etwa 0,2 eV und die Ordnung  $wz\text{-AF4}$  hat eine direkte Bandlücke von etwa 0,1 eV. Dass lediglich diese drei Ordnungen die direkte Bandlücke haben und diese im Vergleich zur Ordnung  $rs\text{-AF2}$  in der Steinsalz-Struktur relativ klein ausfallen, hat verschiedene Ursachen. Die Aufspaltung in  $d$ -artige Valenz- und Leitungsbänder aufgrund der intraatomaren Austauschwechselwirkung der  $d$ -Orbitale der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ist in der Wurtzit-Struktur etwa genauso groß, wie in der Steinsalz-Struktur. Die Verbreiterung der  $d$ -artigen Bänder ist, wie oben gezeigt wurde, in der Wurtzit-Struktur dagegen etwas kleiner, was dementsprechend größere Bandlücken erwarten ließe. Tatsächlich ist aber die Lage der Oberkanten der  $d$ -artigen Valenz- und Leitungsbänder relativ zum Schwerpunkt der  $p$ -artigen Bänder in der Wurtzit-Struktur vergleichbar mit der Steinsalz-Struktur. Die schmalen  $d$ -artigen Bänder in der Wurtzit-Struktur folgen also primär aus einer Verschiebung der Unterkanten der  $d$ -artigen Bänder hin zu höheren Energien. Da jedoch auch in der Wurtzit-Struktur die Leitungsbandunterkante durch  $s$ -artige Zustände definiert wird und diese relativ zum Schwerpunkt der  $p$ -artigen Zustände ähnlich liegen, wie in der Steinsalz-Struktur, führen auch die schmalen  $d$ -artigen Bänder nicht zu einer signifikanten Bandlücke in der Wurtzit-Struktur.

Auch in der Wurtzit-Struktur ist die Tendenz erkennbar, dass energetisch günstige magnetische Ordnungen eine Bandlücke besitzen, während energetisch ungünstige Ordnungen keine solche besitzen. Diese Tendenz wird im Vergleich mit den Berechnungen aus den Hartree-Fock-artigen XC-Funktionalen noch deutlicher.

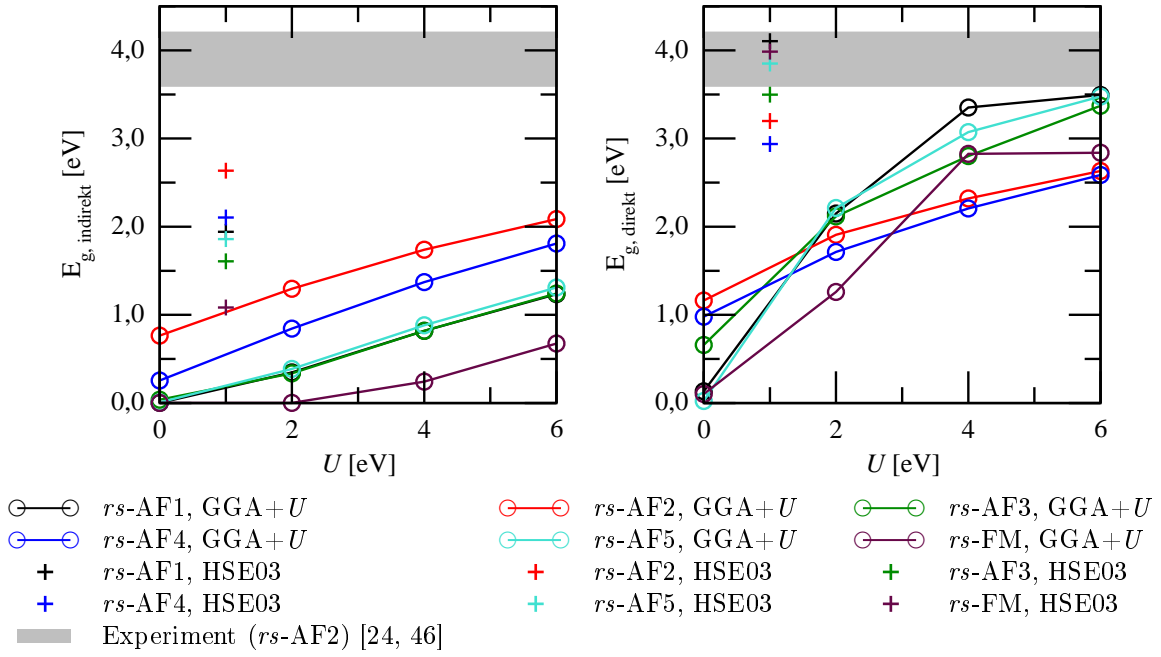
## 5.2 Bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation der $3d$ -Elektronen durch Hartree-Fock-artige XC-Funktionale

### 5.2.1 Steinsalz-Struktur

In Abbildung 5.4 ist die Zustandsdichte der experimentellen Grundzustandsordnung  $rs\text{-AF2}$  für verschiedene verwendete Näherungen des XC-Funktionalen dargestellt und wird mit XPS- sowie BIS-Messungen durch van Elp [27] und Parmigiani [74] verglichen. Weiterhin sind die berechneten direkten Bandlücken angegeben, welche mit experimentellen Ergebnissen aus Photoleitfähigkeitsmessungen von Drabkin et al. [24] und Messungen durch optische Absorption von Iskendereov et al. [46] verglichen werden. Drabkin et al. [24] geben eine Bandlücke von 3,6 eV bis 3,8 eV an und Iskendereov et al. [46] eine Bandlücke von 3,8 eV bis 4,2 eV.

Zum besseren Vergleich der Bandlücken sind die in GGA+ $U$ - und HSE03-Näherung berechnete Werte, sowohl der direkten als auch indirekten Bandlücken sowie die experimentell gemessenen Werte von Drabkin et al. [24] und Iskendereov et al. [46], noch einmal in Abbildung 5.3 angegeben. Auf die Darstellung der in Hartree-Fock-Näherung berechneten Bandlücken wurde in Abbildung 5.3 verzichtet, da diese, wie in Abbildung 5.4 für die Ordnung  $rs\text{-AF2}$  zu sehen ist, die experimentellen Bandlücken sehr stark überschätzen. Hier tritt sowohl für die GGA+ $U$ -Näherung mit  $U > 4,0$  eV, als auch die HSE03-Näherung der bereits angesprochene Zusammenhang hervor, dass die energetisch günstigsten Ordnungen die größten indirekten Bandlücken zeigen, während die energetisch ungünstigsten Ordnungen sehr kleine indirekte Bandlücken besitzen.

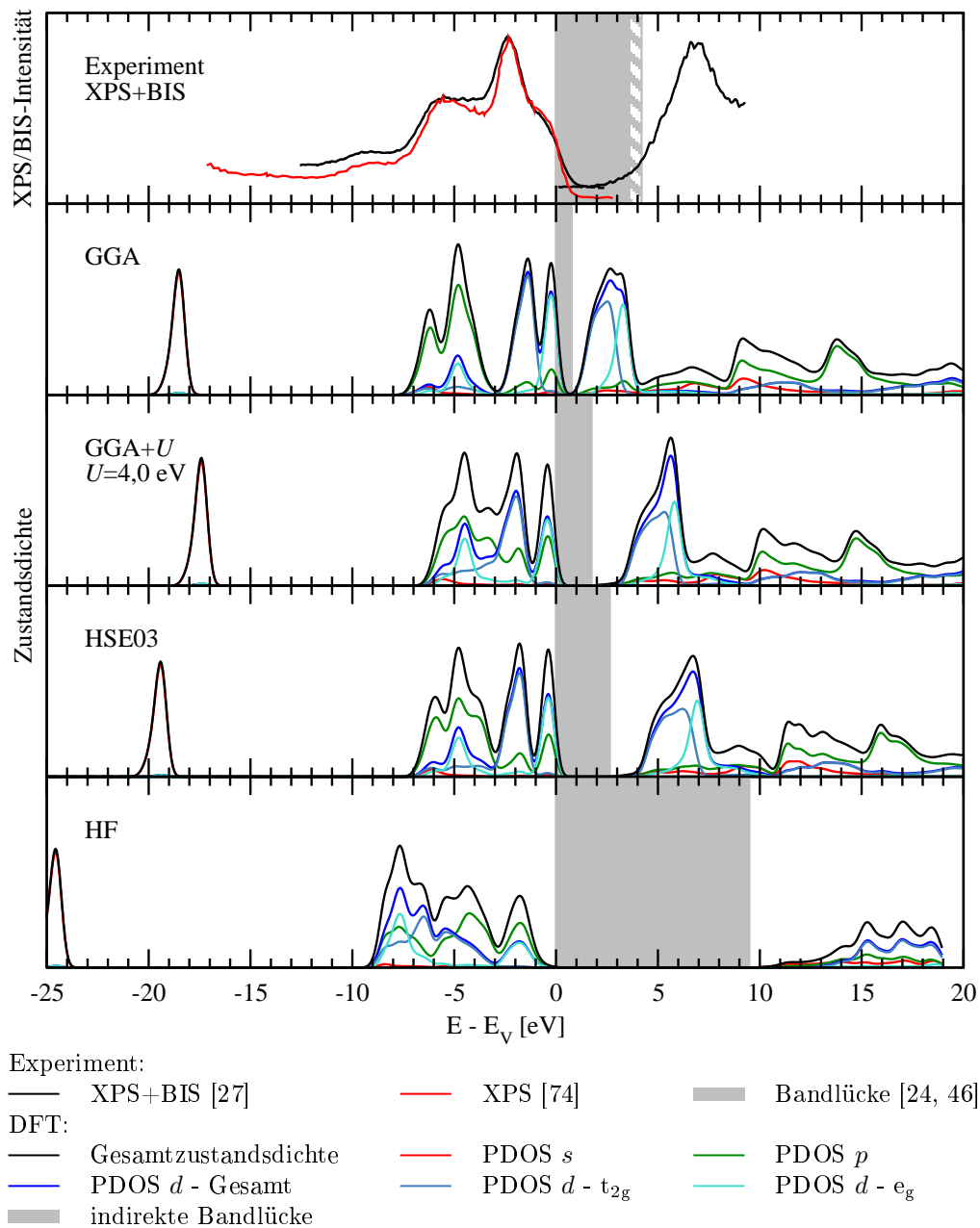
In der GGA+ $U$ -Näherung wirkt die zusätzliche intraatomare Coulomb-Abstoßung, deren Stärke durch den Parameter  $U$  variiert werden kann, direkt nur auf die  $d$ -Orbitale der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen. Dies hat zur Folge, dass im Wesentlichen die besetzten  $d$ -artigen Zustände zu niedrigeren Energien verschoben werden, während die unbesetzten  $d$ -artigen Zustände der Leitungsbänder zu höheren Energien verschoben werden. Die anderen Bänder werden nur indirekt beeinflusst. Da die Valenzbandoberkante weiterhin durch die besetzten  $d$ -artigen Zustände definiert ist,



**Abbildung 5.3:** Abhängigkeit der direkten und indirekten Bandlücken der magnetischen Ordnungen in der Steinsalz-Struktur von der verwendeten Näherung des XC-Funktionalis.

hat die Absenkung der besetzten  $d$ -artigen Zustände zur Folge, dass sich die  $s$ -artigen Zustände, die in GGA-Näherung bei etwa -19 eV liegen sowie die  $p$ -artigen Zustände, welche in GGA-Näherung im Bereich zwischen -8 eV und -3 eV liegen in GGA+ $U$ -Näherung scheinbar zu höheren Energien verschieben. Die Verschiebung der besetzten  $d$ -artigen Zustände zu niedrigeren Energien führt außerdem zu einer stärkeren Mischung, insbesondere der  $t_{2g}$ -Zustände, mit den  $p$ -Zuständen des Sauerstoffes. Dies führt zu einer stärkeren Kopplung der  $t_{2g}$ -Zustände und damit einer Verbreiterung dieser Zustände. Neben der reinen Verschiebung der  $d$ -artigen Zustände nimmt auch die Kristallfeldaufspaltung bei größer werdendem  $U$  etwas zu. Insgesamt führt die GGA+ $U$ -Näherung sowohl zu einer weiteren Aufspaltung zwischen besetzten und unbesetzten  $d$ -Zuständen, als auch zu einer Verbreiterung der  $d$ -artigen Zustände. Das hat zur Folge, dass sich sowohl die direkten als auch die indirekten Bandlücken im Vergleich zur GGA-Näherung deutlich vergrößern und auch die magnetischen Ordnungen, welche in GGA-Näherung überhaupt keine signifikante Bandlücke aufweisen in GGA+ $U$ -Näherung eine klare Bandlücke ausbilden. Die unterschiedlichen Größen der indirekten und direkten Bandlücken lassen außerdem darauf schließen, dass für alle magnetischen Ordnungen die kleinste Bandlücke eine indirekte Bandlücke ist. Rödl et al. [90, 91] zeigten anhand der Bandstruktur, dass dies zumindest für die Ordnung  $rs$ -AF2 tatsächlich der Fall ist. Die Lage der indirekten Bandlücke ist nach Rödl et al. [90, 91] abhängig vom gewählten Wert für  $U$ .

Auch in der HSE03-Näherung werden die besetzten  $d$ -artigen Zustände energetisch abgesenkt, jedoch etwas weniger als im dargestellten Fall für die GGA+ $U$ -Näherung mit einem  $U$  von 4,0 eV. Dies hat zur Folge, dass die  $d$ -Zustände etwas weniger mit den  $p$ -Zuständen mischen, als in der GGA+ $U$ -Näherung mit einem  $U$  von 4,0 eV. Dennoch kann auch hier eine Verbreiterung  $t_{2g}$ -Zustände, ebenso wie eine stärkere Kristallfeldaufspaltung zwischen  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zuständen, gegenüber der GGA-Näherung beobachtet werden. Die unbesetzten Zustände werden in HSE03-Näherung deutlich stärker zu höheren Energien hin verschoben, als in der GGA+ $U$ -Näherung mit einem  $U$  von 4,0 eV, was gleichfalls zu größeren direkten und indirekten Bandlücken führt. Auch in der HSE03-Näherung zeigen alle magnetischen Ordnungen eine signifikante Bandlücke.



**Abbildung 5.4:** Vergleich von XPS+BIS-Messungen für den experimentellen Grundzustand  $rs$ -AF2 mit den Zustandsdichten für verschiedene Näherungen des XC-Funktional.



Die Hartree-Fock-Näherung führt, aufgrund der Vernachlässigung von Korrelation, also der fehlenden Abschirmung des Coulomb-Potentials für Elektronen verschiedener Spin-Richtungen, zu einer sehr starken Verschiebung aller Zustände und zu deutlich überschätzten Bandlücken. Die  $p$ - und  $d$ -artigen Valenzbänder mischen sehr stark und sind stark verbreitert. Von den relativ schmalen  $d$ -artigen Leitungsbändern ist nur noch ein kleiner und stark verbreiteter Rest bei sehr hohen Energien übrig. Die sich ergebenden Zustandsdichten zeigen kaum mehr Ähnlichkeit mit den Zustandsdichten der anderen Näherungen.

Der abschließende Vergleich mit XPS- beziehungsweise BIS-Messungen zeigt, dass die Form der Zustandsdichten für die GGA, GGA+ $U$  und HSE03-Näherungen zwar gut mit dem Intensitätsverlauf übereinstimmt, die Bandlücken jedoch in allen Näherungen zu klein sind. Beim Vergleich mit dem XPS-Signal muss beachtet werden, dass die  $p$ -artigen Zustände im XPS-Signal stark unterdrückt sind, was sich damit begründen lässt, dass der Wirkungsquerschnitt der  $p$ -Elektronen des Sauerstoffes bei der Anregungsenergie der verwendeten  $K_\alpha$ -Strahlung etwa eine Größenordnung kleiner ist, als der Wirkungsquerschnitt der  $d$ -Elektronen des Mangans. Insgesamt liefert die HSE03-Näherung, trotz der etwas zu kleinen Bandlücke, die beste Übereinstimmung. Die in Hartree-Fock-Näherung berechnete Zustandsdichte zeigt, sowohl aufgrund der viel zu großen Bandlücke, als auch wegen der starken Verformung der Valenz- und Leitungsbandzustände, von allen betrachteten Näherungen die schlechteste Übereinstimmung.

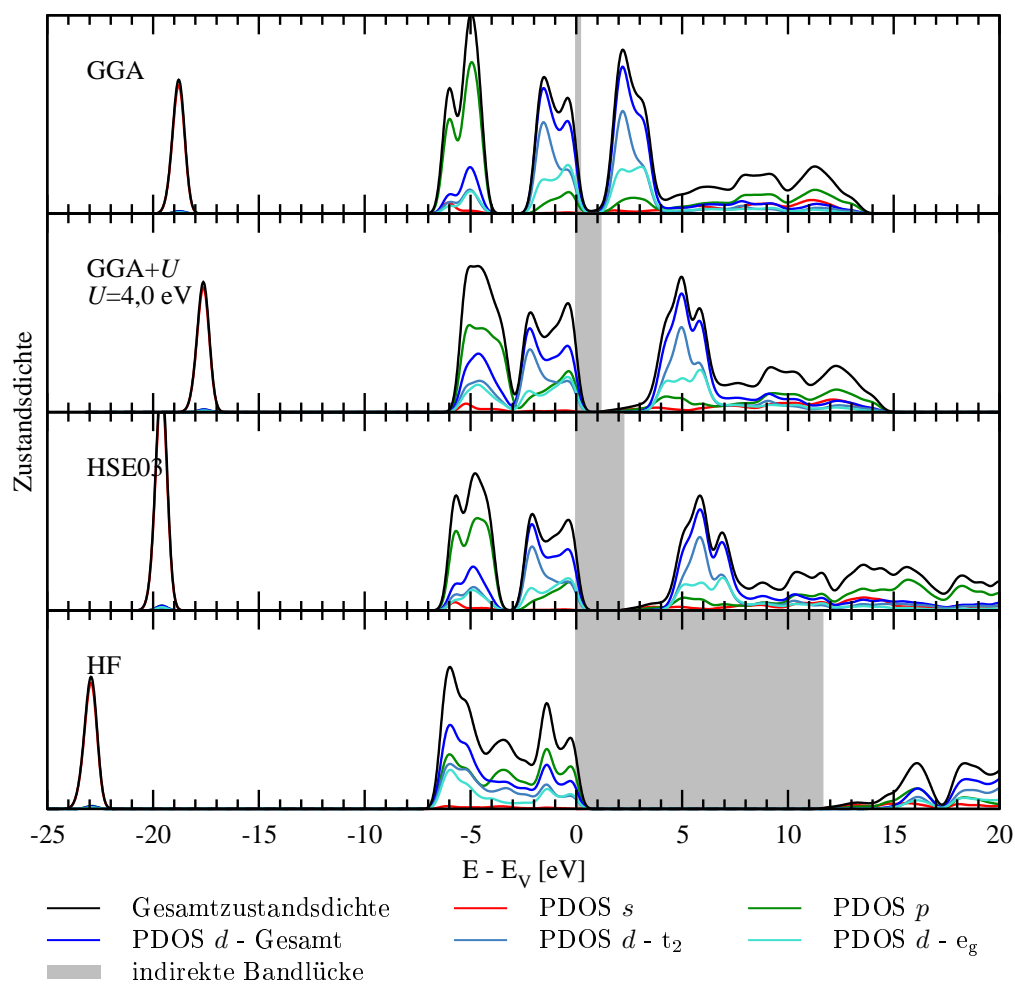
Wenngleich die Zustandsdichten für die GGA+ $U$ - beziehungsweise HSE03-Näherungen eine relativ gute Übereinstimmung mit XPS- und BIS-Messungen zeigen, so muss dennoch beachtet werden, dass diese Näherungen dem Anregungsaspekt in keiner Weise Rechnung tragen. Dafür wäre es nötig die Quasiteilchengleichung zu lösen. Fuchs et al. [34] und Rödl et al. [90, 91] konnten zeigen, dass insbesondere das HSE03-Funktional einen guten Ausgangspunkt dafür darstellt. Dies kann mit Rücksicht auf die Ergebnisse des vorherigen Kapitels damit begründet werden, dass in GGA+ $U$ - beziehungsweise HSE03-Näherung der Grundzustand deutlich besser beschrieben wird, als in GGA- oder Hartree-Fock-Näherung. Es liegt daher nahe, dass diese Näherungen auch einen besseren Startpunkt für die störungstheoretische Behandlung von Anregungseigenschaften darstellen.

### 5.2.2 Wurtzit-Struktur

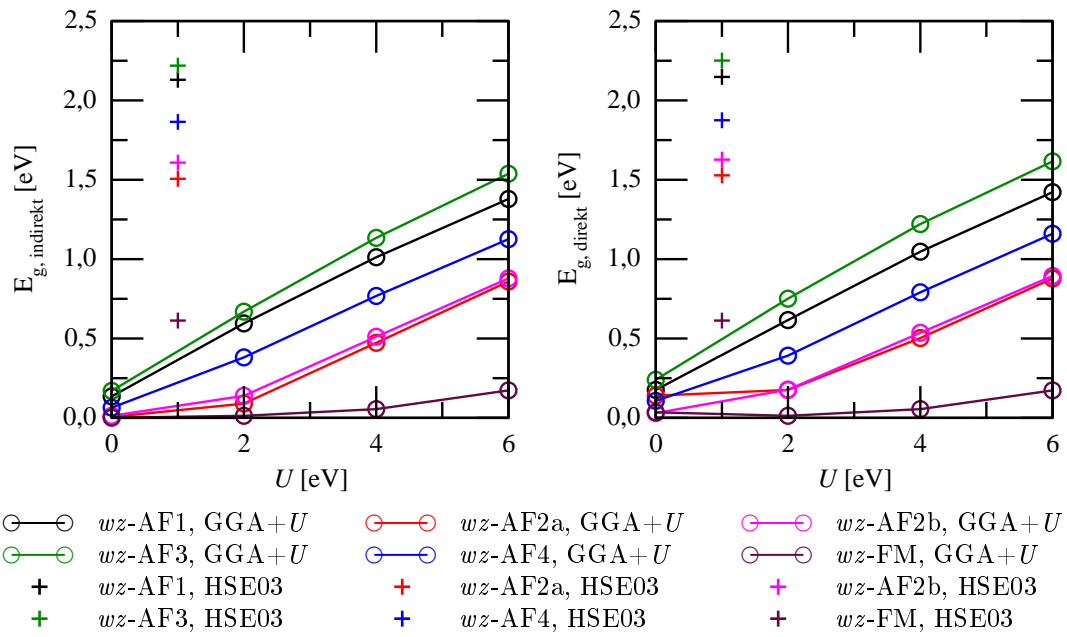
Die in Abbildung 5.5 dargestellte Zustandsdichte der Ordnung  $wz$ -AF3 verhält sich in den anderen Näherungen des XC-Funktional ähnlich wie die Ordnung  $rs$ -AF2. Es kommt im Wesentlichen zu einer Absenkung der besetzten  $d$ -artigen Zustände und einer Anhebung der unbesetzten  $d$ -artigen Zustände. Gleichzeitig verbreitern sich die  $d$ -artigen Zustände und es kommt zu einer stärkeren Mischung der  $d$ -artigen Valenzbänder mit den  $p$ -artigen Valenzbändern.

Alle magnetischen Ordnungen der Wurtzit-Struktur zeigen, wie in Abbildung 5.6 dargestellt ist, sowohl in GGA+ $U$ -Näherung für hinreichend große Werte von  $U$ , als auch in HSE03-Näherung eine signifikante Bandlücke. Die Tatsache, dass die direkten und indirekten Bandlücken fast genau übereinstimmen legt die Vermutung nahe, dass in der Wurtzit-Struktur die kleinste Bandlücke tatsächlich auch eine direkte Bandlücke ist. Um dies zu überprüfen, müsste jedoch die volle Bandstruktur betrachtet werden.

Ebenfalls ist hier, sowohl für die GGA+ $U$ -Näherung mit  $U > 4,0$  eV, als auch die HSE03-Näherung, der bereits an der Steinsalz-Struktur gezeigte Zusammenhang ersichtlich, dass die energetisch günstigsten Ordnungen die größten Bandlücken zeigen, während die energetisch ungünstigsten Ordnungen sehr kleine Bandlücken besitzen.



**Abbildung 5.5:** Vergleich der Zustandsdichten für verschiedene Näherungen des XC-Funktional für die Ordnung  $wz$ -AF3 in der Wurtzit-Struktur.



**Abbildung 5.6:** Abhängigkeit der direkten und indirekten Bandlücken der magnetischen Ordnungen in der Wurtzit-Struktur von der verwendeten Näherung des XC-Funktional.



## 6 Beschreibung des Phasenüberganges in Molekularfeldnäherung

In diesem Kapitel wird der Phasenübergang aus den untersuchten magnetisch geordneten Phasen der drei betrachteten Kristallstrukturen in die paramagnetische Phase im Rahmen der Molekularfeldtheorie (engl.: *mean-field theory*) untersucht. Hierfür werden aus den Kohäsionsenergien  $E_{koh}$  sowie den lokalen magnetischen Momenten der  $Mn^{2+}$ -Ionen der sechs magnetischen Ordnungen jeder Kristallstruktur durch Ausgleichsrechnung an einer noch zu spezifizierenden Modell-Gleichung effektive Kopplungskonstanten  $J_l$  der  $Mn^{2+}$ -Ionen sowie eine mittlere Energie  $E_0$ <sup>1</sup> bestimmt. Weiterhin lassen sich aus diesen Parametern der Modell-Gleichung die kritischen Temperaturen für den Phasenübergang aus den magnetisch geordneten Phasen in die paramagnetische Phase und die Curie-Weiß-Temperatur zur Beschreibung des Hochtemperaturverhaltens der magnetischen Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase bestimmen.

Für die Bestimmung der Kohäsionsenergien der sechs magnetischen Ordnungen und das Finden einer geeigneten Modell-Gleichung gelten folgende Einschränkungen:

- **Ungestörte Kristallstrukturen.** Die Ausgleichsrechnung an einer Modell-Gleichung ist nur sinnvoll, wenn die Kristallstruktur für alle magnetischen Ordnungen sowohl in der Form, als auch dem Volumen festgehalten wird. Das schließt die Betrachtung verzerrter Kristallstrukturen prinzipiell nicht aus, sondern fordert lediglich, dass die Kohäsionsenergien aller magnetischen Ordnungen in genau derselben verzerrten Kristallstruktur zu berechnen sind. Es kann beispielsweise sinnvoll sein, für die Ordnung *rs*-AF2 ionische Relaxation zuzulassen, diese rhomboedrisch verzerrte Steinsalz-Struktur festzuhalten und anschließend die Kohäsionsenergien aller magnetischer Ordnungen in dieser rhomboedrisch verzerrten Steinsalz-Struktur zu berechnen. Bei der Konstruktion einer geeigneten Modell-Gleichung kann diese spezielle rhomboedrische Verzerrung dann zum Beispiel berücksichtigt werden indem verschiedene effektive Kopplungskonstanten, zum einen für Kopplungen innerhalb einer (111)-Ebene und zum anderen für Kopplungen zwischen verschiedenen (111)-Ebenen als Parameter eingeführt werden (siehe zum Beispiel [33]).

In dieser Diplomarbeit werden jedoch nur die ungestörten Kristallstrukturen im Rahmen der Molekularfeldtheorie untersucht, weshalb richtungsabhängige Kopplungskonstanten in der zu findenden Modell-Gleichung nicht sinnvoll sind.

- **Gleiche Kopplungsstärke zu parallelen und antiparallelen  $l$ -ten Nachbarn.** Die effektive Kopplungsstärke  $J_l$  zu  $l$ -ten  $Mn^{2+}$ -Nachbarn wird als gleich groß angenommen, unabhängig davon ob der  $l$ -te  $Mn^{2+}$ -Nachbar parallel oder antiparallel orientiert zum  $Mn^{2+}$ -Ion am Aufpunkt ist. Hieraus folgt zusammen mit der Forderung aus dem vorhergehenden Punkt, dass in die Modell-Gleichung nur die Differenz aus der Anzahl antiparalleler und paralleler  $l$ -ter  $Mn^{2+}$ -Nachbarn eingehen darf.

---

<sup>1</sup>Der Parameter  $E_0(V)$  kann als Kohäsionsenergie der paramagnetischen Phase bei  $T=0$  K interpretiert werden. Nimmt man eine hypothetische magnetische Ordnung an, deren Kohäsionsenergie gerade durch  $E_0(V)$  gegeben ist, so folgt für diese hypothetische magnetische Ordnung aus Gleichung (6.2) eine kritische Temperatur von  $T_{C/N}=0$  K. Aus der Abhängigkeit des Parameters  $E_0(V)$  vom Volumen  $V$  lassen sich durch Ausgleichsrechnung an der Murnaghan-Zustandsgleichung verschiedene Gleichgewichts-Größen, wie Gleichgewichtsgitterkonstante und Kompressionsmodul bestimmen. Möglicherweise ist hierdurch ein Ansatz zur Beschreibung zumindest einiger mechanischer Grundzustands-Eigenschaften gegeben.

- **Berücksichtigung von nächsten und übernächsten Nachbarn.** Aufgrund des über die  $O^{2-}$ -Ionen vermittelten Superaustausches zwischen übernächsten  $Mn^{2+}$ -Nachbarn für  $MnO$  in der Steinsalz-Struktur müssen in der Steinsalz-Struktur auch effektive Kopplungen  $J_l$  mindestens bis zu übernächsten  $Mn^{2+}$ -Nachbarn berücksichtigt werden. Oguchi et al. [71] haben Kopplungskonstanten bis zu 10-ten nächsten Nachbarn bestimmt und gezeigt, dass für  $MnO$  in der Steinsalz-Struktur lediglich die Kopplungsstärke zu nächsten und übernächsten  $Mn^{2+}$ -Nachbarn wesentlich von null verschieden ist. In der tetraedrisch koordinierten Zinkblende- und Wurtzit-Struktur sollten wegen der  $sp^3$ -Hybridisierung der Sauerstoff-Orbitale nur Kopplungen zu nächsten Nachbarn von null verschieden sein (siehe Abbildung 4.2). Um dies zu überprüfen wurden jedoch auch in den tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen Kopplungen bis zu übernächsten Nachbarn zugelassen.

Eine Modell-Gleichung, welche die oben genannten Forderungen erfüllt, ist durch die Gleichung (2.42) aus Abschnitt 2.5.5 gegeben, welche hier, wegen der Rechnung mit (positiven) Kohäsionsenergien, in der etwas abgewandelten Form

$$-E_{koh}(V) = -E_0(V) - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^2 \left( z_l^{\uparrow\uparrow} - z_l^{\uparrow\downarrow} \right) J_l(V) \left( \frac{M_{lok}(V)}{2\mu_B} \right)^2 \quad (6.1)$$

verwendet wird.  $E_{koh}(V)$  und  $M_{lok}(V)$  sind dabei die Kohäsionsenergie und das lokale magnetische Moment eines  $Mn^{2+}$ -Ions für eine bestimmte magnetische Ordnung bei einem gegebenen Volumen  $V$ . Die Anzahlen paralleler ( $z_l^{\uparrow\uparrow}$ ) und antiparalleler ( $z_l^{\uparrow\downarrow}$ )  $l$ -ter Nachbarn sind in Tabelle 3.1 aus Abschnitt 3.2 gegeben, wobei  $l$  über nächste ( $l = 1$ ) und übernächste ( $l = 2$ ) Nachbarn läuft. Die mittlere Energie  $E_0(V)$  sowie die effektiven Kopplungskonstanten  $J_1(V)$  und  $J_2(V)$  zu nächsten und übernächsten Nachbarn bei einem gegebenen Volumen  $V$  erhält man, indem man eine Ausgleichsrechnung für die sechs magnetischen Ordnungen an Gleichung 6.1 durchführt. Bei jedem Volumen  $V$  erhält man somit ein Gleichungssystem aus sechs Gleichungen zur Bestimmung von drei Parametern. Dieses ist überbestimmt, weshalb es möglich ist, außer den Parametern  $E_0(V)$ ,  $J_1(V)$  und  $J_2(V)$  noch deren Standardabweichungen zu bestimmen. Dies ermöglicht Aussagen über die Güte des verwendeten Modells.

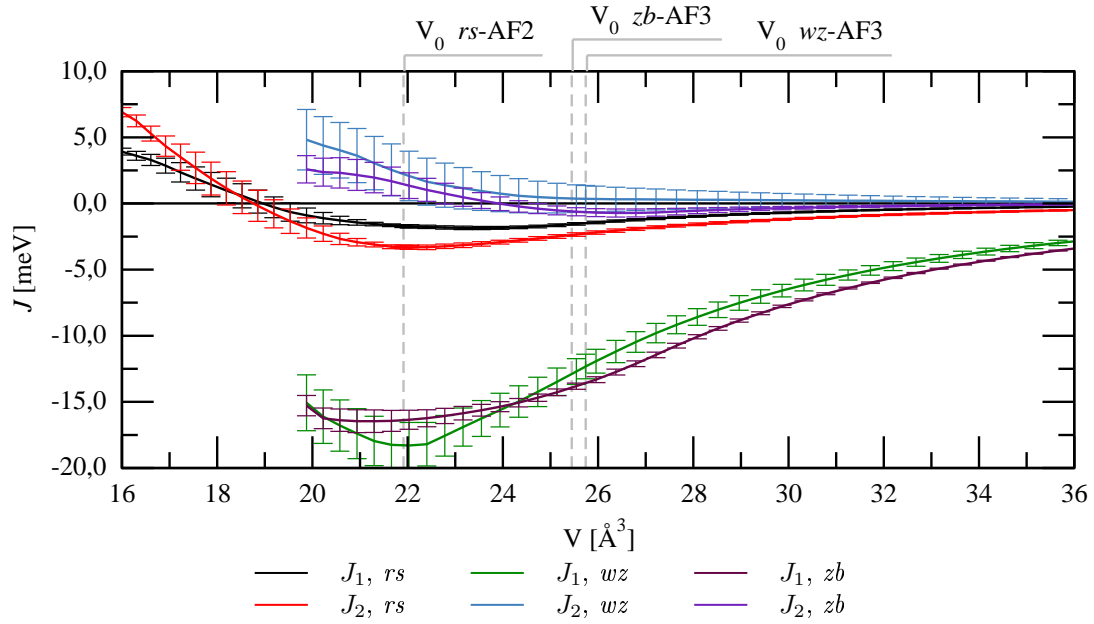
Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die Abhängigkeit der Kopplungsstärken  $J_1(V)$  und  $J_2(V)$  vom Volumen für die drei betrachteten Kristallstrukturen in GGA-Näherung untersucht und diskutiert. Im zweiten Abschnitt erfolgt ein Vergleich der Kopplungsstärken  $J_1(V)$  und  $J_2(V)$  mit Ergebnissen aus den anderen Näherungen des XC-Funktionalen sowie mit semiempirisch bestimmten Werten.

## 6.1 GGA-Näherung

Da das lokale magnetische Moment  $M_{lok}(V)$  der  $Mn^{2+}$ -Ionen nur relativ wenig mit dem Volumen und zwischen verschiedenen magnetischen Ordnungen variiert, wurde dessen Wert für alle Volumina und alle magnetischen Ordnungen auf den Wert des lokalen magnetischen Moments am Gleichgewichtsvolumen der in jeder Kristallstruktur energetisch günstigsten Ordnung (*rs*-AF2, *wz*-AF3 und *zb*-AF3) gesetzt. Dies hat aufgrund der tatsächlichen Abhängigkeit des lokalen magnetischen Momentes vom Volumen in den verschiedenen magnetischen Ordnungen zur Folge, dass die lokalen magnetischen Momente für Volumina unterhalb des Gleichgewichtsvolumens etwas überschätzt und dementsprechend die Beträge der Kopplungskonstanten etwas unterschätzt werden. Für Volumina oberhalb des Gleichgewichtsvolumens ist dieses Verhalten gerade umgekehrt.

In Abbildung 6.1 sind die aus den Kohäsionsenergien der magnetischen Ordnungen durch Ausgleichsrechnung an Gleichung (6.1) ermittelten Abhängigkeiten der Kopplungskonstanten

$J_1(V)$  und  $J_2(V)$  vom Volumen  $V$  für die drei betrachteten Kristallstrukturen dargestellt. Außerdem sind die Gleichgewichts-Volumina der in jeder Kristallstruktur energetisch günstigsten Ordnung angegeben.



**Abbildung 6.1:** Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  vom Volumen für die drei betrachteten Kristallstrukturen in GGA-Näherung. Außerdem sind die in GGA-Näherung bestimmten Gleichgewichts-Volumina der jeweils favorisierten antiferromagnetischen Ordnung angegeben.

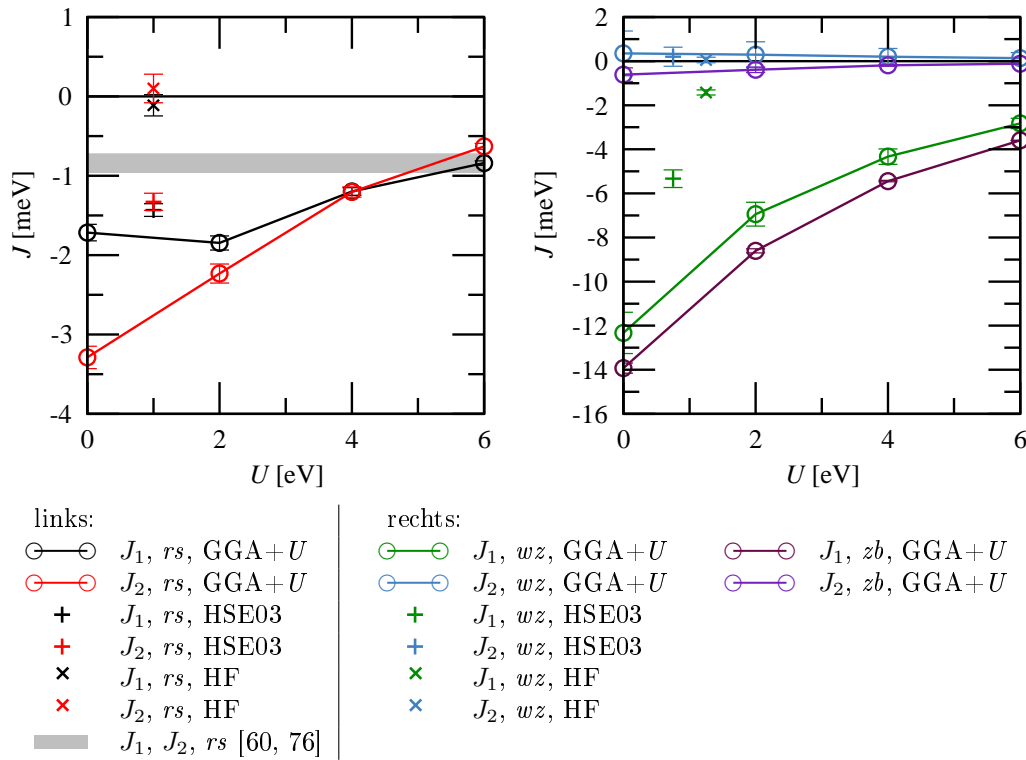
Die in der Steinsalz-Struktur bestimmten Kopplungskonstanten sind am Gleichgewichts-Volumen der Ordnung  $rs$ -AF2 von derselben Größenordnung und negativ. Demnach ist sowohl zu nächsten als auch zu übernächsten Nachbarn eine antiferromagnetische Kopplung energetisch günstig, wobei die Kopplung zu übernächsten Nachbarn mit  $J_2 = -3,3$  meV im Vergleich zur Kopplung zu nächsten Nachbarn mit  $J_1 = 1,7$  meV etwa doppelt so stark ist. Lines und Jones [60] schätzten aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität in der Nähe der Néel-Temperatur die Kopplungskonstanten auf Werte von  $J_1 = -0,86$  meV und  $J_2 = -0,95$  meV. Pepy [76] bestimmte aus Magnonen-Spektren Werte von  $J_1 = -0,73 \pm 0,03$  meV und  $J_2 = -0,83 \pm 0,06$  meV. Offensichtlich überschätzt die GGA-Näherung die aus Experimenten gewonnenen Werte für die Kopplungskonstanten um etwa einen Faktor 2 bis 3.

Für große Volumina konvergieren die Kopplungskonstanten erwartungsgemäß gegen null, da der Überlapp der  $p$ -Orbitale des Sauerstoffes mit den  $d$ -Orbitalen des Mangans und damit auch die durch Superaustausch vermittelte Kopplung zwischen den Mangan-Atomen mit steigendem Volumen abnimmt. Für Volumina unterhalb von etwa  $19 \text{ Å}^3$  werden beide Kopplungskonstanten positiv und damit eine ferromagnetische Kopplung sowohl zu nächsten als auch zu übernächsten Nachbarn begünstigt. Die berechneten Standardabweichungen sind am Gleichgewichts-Volumen der Ordnung  $rs$ -AF2 und für Volumina oberhalb davon sehr gering, was auf eine gute Beschreibung der Wechselwirkungen von MnO in der Steinsalz-Struktur durch die verwendete Modell-Gleichung hindeutet. Lediglich im Bereich um  $19 \text{ Å}^3$ , in welchem der Wechsel zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung stattfindet, sind die Standardabweichungen etwas größer, da hier die Kopplung verschwindet und die Beschreibung mit der verwendeten Modell-Gleichung nicht mehr sinnvoll ist.

In den tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen dominiert im Bereich der Gleichgewichts-

Volumina, wie erwartet, die Kopplung zu nächsten Nachbarn und beträgt für beide Kristallstrukturen etwa  $J_1 \approx -13$  meV. Die Kopplung zu übernächsten Nachbarn ist in der Zinkblende-Struktur im Bereich des Gleichgewichts-Volumens leicht antiferromagnetisch, in der Wurtzit-Struktur leicht ferromagnetisch. In beiden Kristallstrukturen ist die Kopplung zu übernächsten Nachbarn jedoch mehr als eine Größenordnung kleiner und damit gegenüber der Kopplung zu nächsten Nachbarn fast vernachlässigbar. Für große Volumina konvergieren auch in den tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen die Kopplungskonstanten gegen null. Unterhalb der Gleichgewichts-Volumina der Ordnungen *wz*-AF3 und *zb*-AF3 steigt die Stärke der Kopplung zu nächsten Nachbarn noch etwas an und erreicht ein Maximum zwischen  $-15$  meV bis  $-20$  meV. Wenngleich auch die Kopplung zu übernächsten Nachbarn in diesem Bereich etwas zunimmt und leicht ferromagnetisch wird, bleibt sie dennoch von untergeordneter Bedeutung. Mit fast einer Größenordnung Unterschied ist die Kopplungsstärke zu nächsten Nachbarn  $J_1$  in den tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen im Vergleich zu den Kopplungsstärken in der Steinsalz-Struktur ebenfalls deutlich größer.

## 6.2 Bessere Beschreibung von Austausch und Korrelation der 3d-Elektronen durch Hartree-Fock-artige XC-Funktionale



**Abbildung 6.2:** Vergleich der Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  der drei betrachteten Kristallstrukturen für verschiedene Näherungen des XC-Funktionals. Da die experimentell bestimmten Werte für  $J_1$  und  $J_2$  etwa gleich groß sind, wurden diese in der Darstellung nicht unterschieden und nur ein gemeinsamer Bereich schraffiert.

In Abbildung 6.2 sind die in verschiedenen Näherungen des XC-Funktionals berechneten Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  für die drei betrachteten Kristallstrukturen dargestellt. Hierbei wurde die Volumina der Kristallstrukturen an den in GGA-Näherung bestimmten Gleichgewichts-Volumina der jeweils energetisch günstigsten magnetischen Ordnung festgehalten. Aus



Gründen der Übersichtlichkeit und der unterschiedlichen Größenordnungen der Kopplungskonstanten, sind links die Ergebnisse für die Steinsalz-Struktur und rechts die Ergebnisse für die beiden tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen zusammengefasst. Da die experimentell bestimmten Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  in der Steinsalz-Struktur von Pepy [76] ( $J_1 = -0,73 \pm 0,03$  meV,  $J_2 = -0,83 \pm 0,06$  meV) sowie Lines und Jones [60] ( $J_1 = -0,86$  meV,  $J_2 = -0,95$  meV) fast gleich groß sind, wurde in Abbildung 6.2 nur ein gemeinsamer Bereich zwischen  $-0,73$  meV und  $-0,95$  meV für beide Kopplungskonstanten angegeben. Tatsächlich ist aber der Wert von  $J_1$  sowohl bei Pepy als auch Lines und Jones etwas kleiner als der Wert von  $J_2$ .

In GGA+ $U$ -Näherung nehmen die Absolutwerte der Kopplungsstärken in allen drei Kristallstrukturen für wachsendes  $U$  deutlich ab.

Für  $U=6$  eV ist die Größe der Kopplungskonstanten in der Steinsalz-Struktur vergleichbar mit experimentell ermittelten Werten. Im Gegensatz zu den experimentell ermittelten Werten ist in GGA+ $U$ -Näherung mit  $U=6$  eV jedoch  $J_1$  etwas größer als  $J_2$ . In HSE03-Näherung sind die beiden Kopplungskonstanten etwa von gleichem Betrag. Im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten sind sie aber etwa um einen Faktor 1,5 größer als diese. Die Hartree-Fock-Näherung liefert Werte für die Kopplungskonstanten, welche sehr nahe bei null liegen. Hierbei ist  $J_2$  außerdem leicht positiv, eine ferromagnetische Kopplung zu übernächsten Nachbarn wird also begünstigt. Offensichtlich liefert die Hartree-Fock-Näherung also eine deutlich falsche Beschreibung des Systems. Dies deutete sich bereits bei der Betrachtung der Kohäsionsenergien in Abschnitt 4.2.1 an, wo bereits festgestellt wurde, dass die Ordnung  $rs$ -AF2 in Hartree-Fock-Näherung sowohl energetisch am ungünstigsten ist und zusätzlich die Aufspaltung zwischen der energetisch günstigsten Ordnung ( $rs$ -FM) und der energetisch ungünstigsten Ordnung  $rs$ -AF2 mit etwa 15 meV deutlich kleiner ist, als die Aufspaltung in anderen Näherungen des XC-Funktionalen.

Die tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen verhalten sich insgesamt sehr ähnlich. Die Kopplung zu übernächsten Nachbarn ist in der Wurtzit-Struktur leicht ferromagnetisch und in der Zinkblende-Struktur leicht antiferromagnetisch. Relativ zur deutlich dominierenden antiferromagnetischen Kopplung zu nächsten Nachbarn ist die Kopplung zu übernächsten Nachbarn jedoch für alle verwendeten Näherungen des XC-Funktionalen vernachlässigbar. Die Hartree-Fock-Näherung liefert zwar für die Wurtzit-Struktur einen im Vergleich zu den anderen Näherungen betragsmäßig kleinen Wert für  $J_1$ , jedoch scheint die Hartree-Fock-Näherung in der Wurtzit-Struktur im Vergleich zur Steinsalz-Struktur nicht prinzipiell zu versagen.

## 6.3 Bestimmung der kritischen Temperaturen

Die Molekularfeldtheorie erlaubt es weiterhin sowohl die kritische Temperatur für den Phasenübergang zwischen magnetisch geordneter Phase und paramagnetischer Phase (Néel-Temperatur  $T_N$  für Antiferromagneten und Curie-Temperatur  $T_C$  für Ferromagneten), als auch die Curie-Weiß-Konstante zur Beschreibung des Hochtemperatur-Verhaltens der magnetischen Suszeptibilität  $\Theta$  abzuschätzen (siehe Abschnitt 2.5.5). Hier werden aufgrund der Rechnung mit den positiven Kohäsionsenergien die etwas abgewandelten Gleichungen

$$T_{C/N} = \frac{2}{3} \frac{\left(1 + \left| \frac{2\mu_B}{M_{lok}(V_0)} \right| \right)}{k_B} (E_{koh}(V_0) - E_0(V_0)) \quad \text{und} \quad (6.2)$$

$$\Theta = \frac{2}{3} \frac{\left(1 + \left| \frac{2\mu_B}{M_{lok}(V_0)} \right| \right)}{k_B} (E_{koh,FM}(V_0) - E_0(V_0)) \quad . \quad (6.3)$$

verwendet, wobei  $E_{koh}(V_0)$  die Kohäsionsenergie einer bestimmten magnetischen Ordnung,  $M_{lok}(V_0)$  das lokale magnetische Moment eines  $Mn^{2+}$ -Ions in dieser magnetischen Ordnung und  $E_0(V_0)$  die durch Ausgleichsrechnung an Gleichung (6.1) bestimmte mittlere Energie am Gleichgewichts-Volumen  $V_0$  der betrachteten magnetischen Ordnung sind.

Offensichtlich sind nur solche magnetischen Ordnungen bei endlichen Temperaturen stabil, für die

$$E_{koh}(V_0) - E_0(V_0) > 0$$

gilt, denn nur dann ist die entsprechenden Néel- beziehungsweise Curie-Temperatur positiv. In der Molekularfeldtheorie fällt außerdem, wie aus den Gleichungen (6.2) und (6.3) ersichtlich ist, die Curie-Weiß-Temperatur  $\Theta$  mit der Curie-Temperatur  $T_C$  des Phasenübergangs zwischen ferromagnetischer und paramagnetischer Phase zusammen. Ist in einem System daher (irgend) eine antiferromagnetische Ordnung energetisch günstiger als die ferromagnetische Ordnung, so folgt zwingend

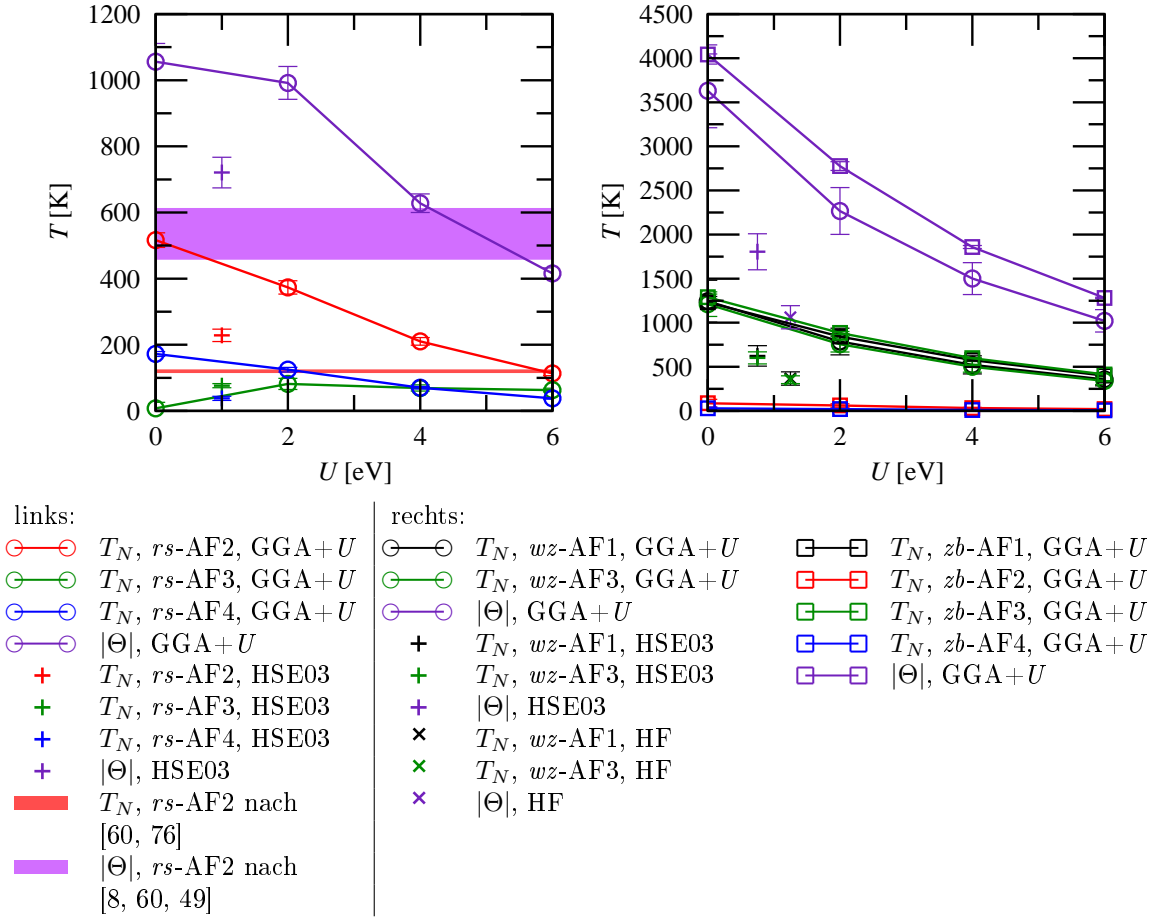
$$E_{koh,FM}(V_0) - E_0(V_0) < 0 .$$

Das bedeutet zum einen, dass die ferromagnetische Phase in diesem System bei endlichen Temperaturen gar nicht realisiert werden kann, da die Curie-Temperatur  $T_C$  negativ wird. Gleichzeitig bedeutet das aber auch, dass die Curie-Weiß-Temperatur  $\Theta$  ebenso negativ ist. Dies ist tatsächlich für alle Antiferromagneten der Fall. Umgekehrt ist die Curie-Weiß-Temperatur  $\Theta$  positiv, wenn in einem System die ferromagnetische Ordnung energetisch günstiger ist.

In Abbildung 6.3 sind die Néel-Temperaturen  $T_N$  für alle antiferromagnetischen Ordnungen der betrachteten Kristallstrukturen zusammengefasst, welche bei endlichen Temperaturen stabil sind, also eine positive Néel-Temperatur besitzen. Da in allen Kristallstrukturen eine antiferromagnetische Ordnung energetisch am günstigsten ist, folgt eine negative Curie-Weiß-Temperatur  $\Theta$ . In Abbildung 6.3 wurde daher der Betrag für die Curie-Weiß-Temperatur  $\Theta$  angegeben. Auf die Darstellung der Ergebnisse aus der Hartree-Fock-Näherung wurde im Fall der Steinsalz-Struktur verzichtet, da die Hartree-Fock-Näherung bereits für die Kopplungskonstanten deutlich falsche Werte liefert und dies ebenso für die kritischen Temperaturen der Fall ist.

Wie bereits an den Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  gezeigt wurde, liefert die GGA+ $U$ -Näherung bei Werten von  $U$  zwischen 4,0 eV und 6,0 eV für die Steinsalz-Struktur eine recht gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten, sowohl was die Néel-Temperatur  $T_N$  des experimentellen Grundzustandes *rs*-AF2, als auch den Betrag der Curie-Weiß-Temperatur  $|\Theta|$  betrifft. Die HSE03-Näherung überschätzt, wie bereits die Kopplungskonstanten, auch die Néel-Temperatur  $T_N$  der Ordnung *rs*-AF2 sowie den Betrag der Curie-Weiß-Temperatur  $|\Theta|$  etwas.

Für die tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen ergeben sich aufgrund der sehr starken Kopplung zu nächsten Nachbarn ebenfalls sehr große Néel-Temperaturen  $T_N$  für die energetisch günstigsten Ordnungen *wz*-AF1 und *wz*-AF3 beziehungsweise *zb*-AF1 und *zb*-AF3, sowie ein sehr großer Betrag der Curie-Weiß-Temperatur  $|\Theta|$ . Da die Kopplung zu nächsten Nachbarn in den beiden tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen ähnlich stark ist, sind auch die sich ergebenden Temperaturen sehr ähnlich. In der GGA+ $U$ -Näherung liegen selbst mit  $U=6,0$  eV die Néel-Temperaturen der Ordnungen *wz*-AF1 und *wz*-AF3 beziehungsweise *zb*-AF1 und *zb*-AF3 noch im Bereich zwischen etwa 350 K und 410 K. Wäre es also möglich MnO-Kristalle mit einer tetraedrischen koordinierten Kristallstruktur herzustellen, so ist zu erwarten, dass diese auch bei Temperaturen um die Raumtemperatur eine antiferromagnetische Ordnung aufweisen. In der Zinkblende-Struktur ist die Kopplung zu übernächsten Nachbarn leicht antiferromagnetisch, deshalb sind hier auch die Ordnungen *zb*-AF2 und *zb*-AF4 bei endlichen Temperaturen stabil. Da diese beiden Ordnungen gerade gleich viele parallele und antiparallele nächste Nachbarn haben, wird im Rahmen der Molekularfeldtheorie ihre kritische Temperatur ausschließlich durch die sehr kleine Kopplung zu übernächsten Nachbarn bestimmt.



**Abbildung 6.3:** Vergleich der Néel-Temperaturen  $T_N$  und Curie-Weiß-Konstanten  $\Theta$  von verschiedenen magnetischen Ordnungen der drei betrachteten Kristallstrukturen in verschiedenen Näherungen des XC-Funktionalen. Die linke Seite zeigt die Ergebnisse für die Steinsalz-Struktur, die rechte Seite die Ergebnisse für die beiden tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen. Dargestellt sind nur die magnetischen Ordnungen mit positiven Néel-Temperaturen, also magnetische Ordnungen die bei positiven Temperaturen auch stabil sind. Die Curie-Weiß-Konstanten  $\Theta$  sind im Rahmen der Molekularfeldtheorie innerhalb einer Kristallstruktur für alle magnetischen Ordnungen identisch.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit für MnO untersuchten Grundzustandseigenschaften und Zustandsdichten sowie die Ergebnisse aus Behandlung des Phasenüberganges in Molekularfeldtheorie für verschiedene magnetische Ordnungen und Kristallstrukturen deuten sämtlich darauf hin, dass die GGA-Näherung Austausch und Korrelation, insbesondere den intraatomaren Austausch für die stark lokalisierten  $d$ -Elektronen des Mangans, nicht ausreichend beschreibt. Dies äußert sich am stärksten darin, dass in der GGA-Näherung der experimentelle Grundzustand  $rs$ -AF2 energetisch deutlich über den energetisch günstigsten antiferromagnetischen Ordnungen  $wz$ -AF1 und  $wz$ -AF3 sowie  $zb$ -AF1 und  $zb$ -AF3 der tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen liegt. Aber auch an der deutlich überschätzten rhomboedrischen Verzerrung, den unterschätzten lokalen magnetischen Momenten der Mangan-Ionen wird dies besonders deutlich.

Die über die GGA-Näherung hinausgehenden Hartree-Fock-artigen Ansätze  $GGA+U$  und HSE03 beschreiben Austausch und Korrelation deutlich besser, was sich in einer besseren Übereinstimmung aller betrachteten Eigenschaften mit experimentellen Ergebnissen zeigt. Sowohl für die  $GGA+U$ - als auch die HSE03-Näherung nimmt die Energiedifferenz zwischen den energetisch günstigsten Ordnungen  $wz$ -AF1 und  $wz$ -AF3 sowie  $zb$ -AF1 und  $zb$ -AF3 der tetraedrisch koordinierten Kristallstrukturen und dem experimentellen Grundzustand  $rs$ -AF2 deutlich ab, jedoch liefert einzig die  $GGA+U$ -Näherung und für  $U=6,0$  eV mit der Ordnung  $rs$ -AF2 auch theoretisch die energetisch günstigste Ordnung.

Insgesamt sind die in der HSE03-Näherung bestimmten Eigenschaften vergleichbar mit den in  $GGA+U$ -Näherung für  $U$  zwischen 2,0 eV und 4,0 eV bestimmten Eigenschaften. Dies erklärt sich dadurch, dass die Berücksichtigung von „echtem“ zustandsabhängigem Hartree-Fock-Austausch in der HSE03-Näherung vor allem den intraatomaren Austausch der stark lokalisierten  $d$ -Elektronen der Mangan-Atome besser beschreibt und damit die unphysikalische Selbstwechselwirkungsenergie aus dem Hartree-Term besser kompensiert wird. Die direkte Folge davon ist eine stärkere Aufspaltung zwischen den besetzten und unbesetzten  $d$ -Zuständen. Für andere weniger stark lokalisierte Zustände unterscheidet sich der „echte“ Hartree-Fock-Austausch dagegen viel weniger vom Hartree-Fock-Austausch im Grenzfall des homogenen Elektronengases. Die weniger stark lokalisierten Zustände werden folglich durch den (semi-) lokalen Austausch der GGA-Näherung bereits gut beschrieben und durch die Berücksichtigung von „echtem“ zustandsabhängigem Hartree-Fock-Austausch kaum beeinflusst. Der Parameter  $U$  in der  $GGA+U$ -Näherung wirkt direkt nur auf die Elektronen in den  $d$ -Zuständen der Mangan-Atome und führt wie die Berücksichtigung von „echtem“ Hartree-Fock-Austausch in der HSE03-Näherung, vor allem zu einer Aufspaltung zwischen besetzten und unbesetzten  $d$ -Zuständen. Die Tatsache, dass sowohl die HSE03- als auch die  $GGA+U$ -Näherung die experimentellen Bandlücken dennoch etwas unterschätzen, lässt sich vor allem damit erklären, dass diese Näherungen den Anregungsaspekt nicht berücksichtigen. Hierfür wäre eine störungstheoretische Behandlung und die Berücksichtigung dynamischer, das heißt energieabhängiger Effekte, etwa im Rahmen der GW-Approximation, nötig. Tatsächlich konnten Fuchs et al. [34] und Rödl et al. [90, 91] zeigen, dass die zusätzliche Berücksichtigung von Quasiteilcheneffekten zu einer weiteren Öffnung der Bandlücke und besseren Übereinstimmung der Zustandsdichten mit experimentellen Messungen führt. Weiter zeigten sie, dass die  $GGA+U$ - und HSE03-Näherung ein guter Ausgangspunkt für die störungstheoretische Behandlung von Quasiteilcheneffekten

sind. Mit den Resultaten dieser Diplomarbeit kann dieser Umstand vor allem auf die deutlich bessere Beschreibung des Grundzustandes in diesen Näherungen zurückgeführt werden.

Weiterführende Untersuchungen sollten eine bessere Beschreibung der Anregungseigenschaften unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten umfassen. Dafür ist ein Vergleich verschiedener Ansätze, wie beispielsweise der GW-Approximation und der so genannten *dynamical mean-field theory* (DMFT), sinnvoll. Außerdem ist eine über die Molekularfeldtheorie hinausgehende Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften und insbesondere des Phasenüberganges von (anti-)ferromagnetischen Systemen wünschenswert. Diese könnte etwa in einer Erweiterung des Verallgemeinerten Quasi-Chemischen Ansatzes (engl.: *generalized quasi-chemical approach*, GQCA [21]) auf magnetische Systeme erfolgen. In Abschnitt 2.5.7 wurden bereits einige Ideen und zu berücksichtigende Probleme dazu diskutiert.

# Anhang

## A. Adiabatische Verknüpfung

Die Methode der adiabatischen Verknüpfung (engl.: *adiabatic connection*, [38, 55, 36, 56, 37]) erlaubt es, die Verbindung zwischen dem nichtwechselwirkenden Kohn-Sham-System und dem vollwechselwirkenden realen System herzustellen.

Die natürliche Zerlegung der Gesamtenergie des elektronischen Systems (2.7) wäre

$$\begin{aligned} E &= F_{HK} + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \\ &= T + E_H + E'_{xc} + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) , \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

wobei  $T$  die kinetische Energie des wechselwirkenden Vielteilchensystems,  $E_H$  die Hartree-Energie und  $E'_{xc}$  die Austausch- und Korrelationsenergie beschreiben. Der letzte Term ist der Beitrag eines externen lokalen skalaren Einteilchenpotentials. Im Kohn-Sham-Schema wird jedoch das wechselwirkende Vielteilchensystem auf ein effektives nichtwechselwirkendes Einteilchensystem abgebildet, weshalb sich die Zerlegung

$$E = T_S + E_H + E_{xc} + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

ergibt und hier die Korrektur zwischen kinetischer Energie des Kohn-Sham-Systems  $T_S$  und vollwechselwirkendem System  $T$  mit in die Austausch- und Korrelationsenergie  $E_{xc}$  gezogen wird.

Um mit der adiabatischen Verknüpfung die Verbindung zwischen den beiden Systemen herzustellen wird der Hamilton-Operator

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_\lambda$$

angesetzt. Hierbei bezeichnet  $\lambda$  die Kopplungsstärke und variiert zwischen null und eins.  $\hat{V}_\lambda$  ist ein externes Potential, welches für jedes  $\lambda$  so zu wählen ist, dass die Ladungsdichte

$$n_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \langle \Psi_\lambda | \hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) | \Psi_\lambda \rangle$$

bei jedem Wert für  $\lambda$  gleich der Ladungsdichte des vollwechselwirkenden Systems  $n(\mathbf{r})$  ist. Insbesondere ist  $\hat{V}_{\lambda=0}$  identisch mit dem effektiven Kohn-Sham-Potential  $\hat{V}_S$  und  $\hat{V}_{\lambda=1}$  identisch mit dem externen Potential  $\hat{V}$ . Die Gesamtenergie des vollwechselwirkenden Systems erhält man formal durch

$$E = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle . \quad (\text{A.3})$$

$|\Psi_1\rangle$  ist dabei der Grundzustand des wechselwirkenden Vielteilchensystems.

Durch Anwendung des Hellmann-Feynman-Theorems erhält man außerdem

$$\begin{aligned}
\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' v_{ee}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \left\langle \Psi_\lambda \left| \hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) \hat{n}^\beta(\mathbf{r}') - \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n^\alpha(\mathbf{r}) \right| \Psi_\lambda \right\rangle \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial \lambda} \int d^3r n(\mathbf{r}) v_\lambda(\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^\alpha(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n^\beta(\mathbf{r}') g_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\partial}{\partial \lambda} \int d^3r n(\mathbf{r}) v_\lambda(\mathbf{r}) ,
\end{aligned}$$

wobei die so genannte Paarkorrelationsfunktion

$$g_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{n}^\alpha(\mathbf{r}) \hat{n}^\beta(\mathbf{r}') - \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n^\alpha(\mathbf{r}) | \Psi_\lambda \rangle}{n^\alpha(\mathbf{r}) n^\beta(\mathbf{r}')}$$

eingeführt wurde. Diese ist wegen der Zustände  $|\Psi_\lambda\rangle$  noch abhängig von  $\lambda$ .

Mit Hilfe dieses Ergebnisses lässt sich die Energie (A.3) in der Form

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle + \int_0^1 d\lambda \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \\
&= T_S + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_S(\mathbf{r}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^\alpha(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^\beta(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda g_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d^3r n(\mathbf{r}) (v(\mathbf{r}) - v_S(\mathbf{r})) \\
&= T_S + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^\alpha(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^\beta(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda g_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})
\end{aligned}$$

schreiben. Den mittleren Term in (A.4), der die volle elektronische Wechselwirkung sowie die Korrektur zur kinetischen Energie enthält, spaltet man üblicherweise noch in die klassische Hartree-Energie und einen XC-Term auf und erhält gerade wieder (A.2) mit

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^\alpha(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^\beta(\mathbf{r}') \left( \bar{g}_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \right) ,$$

wobei gleichzeitig die über alle Kopplungsstärken  $\lambda$  gemittelte Paarkorrelationsfunktion

$$\bar{g}_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda g_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

definiert wurde. Andererseits ergibt sich aus (A.3) auch direkt (A.1), mit

$$E'_{xc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^\alpha(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^\beta(\mathbf{r}') \left( g^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \right) .$$

Durch Vergleich erhält man also das Resultat

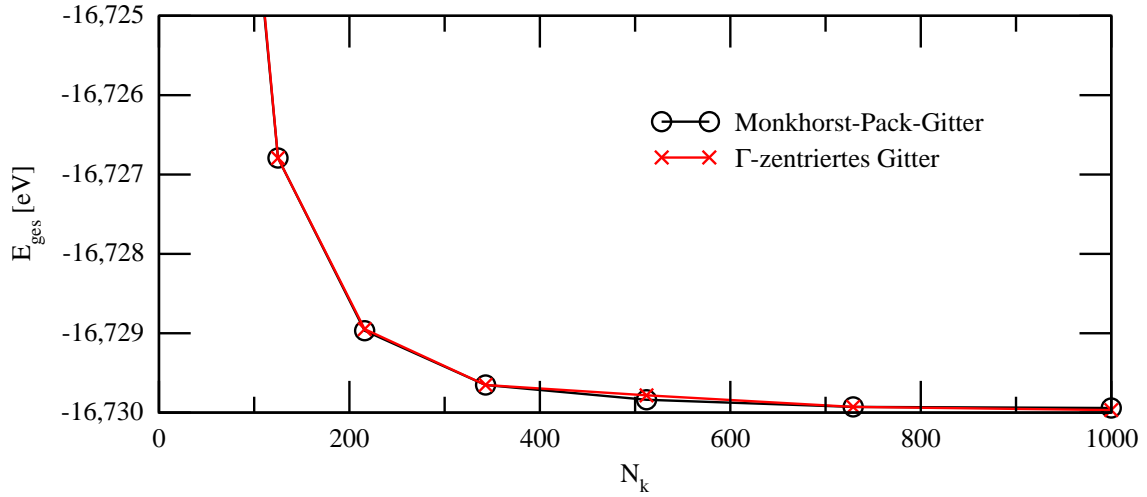
$$E_{xc} - E'_{xc} = T - T_S = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint d^3r d^3r' n^\alpha(\mathbf{r}) v_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n^\beta(\mathbf{r}') \left( \bar{g}_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - g_\lambda^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) .$$



## B. Vergleich von $\Gamma$ -zentrierten und Monkhorst-Pack-Netzen

Um die in Unterabschnitt 2.4.3 gemachten Aussagen über das  $\Gamma$ -zentrierte und das Monkhorst-Pack-Netz an einem praktischen Beispiel zu zeigen, wurde ein Konvergenztest für die Gesamtenergie des experimentellen Grundzustandes von MnO rsAF2 für beide Netze und verschiedene  $\mathbf{k}$ -Punktsätze durchgeführt. Als primitive Einheitszelle wurde eine rhomboedrische Zelle gewählt. Austausch und Korrelation werden in GGA mit Parametrisierung nach Perdew und Wang (PW91) behandelt. Um weiterhin die Rechenzeit vergleichen zu können, wurden die Rechnungen auf derselben Maschine und mit jeweils derselben Anzahl an Prozessoren durchgeführt (Cray XD-1: 2 Knoten mit jeweils 2 AMD Opteron 250/254 Single-Core-Prozessoren 2,8 GHz und 8 GB RAM).

In Abbildung B.1 wird deutlich, dass die Differenz in der Gesamtenergie zwischen beiden Netzen für einen festen  $\mathbf{k}$ -Punktsatz deutlich kleiner ist als die Differenz der Gesamtenergie eines der beiden Netze für verschiedene  $\mathbf{k}$ -Punktsätze. Insbesondere ist diese Abweichung deutlich kleiner als die für Konvergenz geforderte Differenz von 1 meV. Für die Berechnung der Gesamtenergie ist es also unerheblich, welches der beiden Netze verwendet wird.



**Abbildung B.1:** Konvergenz der Gesamtenergie von  $\Gamma$ -zentriertem und Monkhorst-Pack-Netz bei verschiedenen  $\mathbf{k}$ -Punktsätzen für rsAF2.

Für beide Netztypen konvergiert die Gesamtenergie aufgrund der gleichen Abtastdichte ähnlich schnell und für mehr als 216  $\mathbf{k}$ -Punkte ( $6 \times 6 \times 6$ ) beträgt die Energiedifferenz zu größeren  $\mathbf{k}$ -Punktsätzen für beide Netze bereits weniger als 1 meV.

Der Vorteil des Monkhorst-Pack-Netzes gegenüber dem  $\Gamma$ -zentrierten Netz wird in Abbildung B.2 vor allem für kleine  $\mathbf{k}$ -Punktsätze deutlich. Betrachtet man die relative Differenz

$$\frac{\Delta N_{k,\text{irred}}}{N_{k,\text{irred}}^\Gamma} = \frac{N_{k,\text{irred}}^\Gamma - N_{k,\text{irred}}^{MP}}{N_{k,\text{irred}}^\Gamma}$$

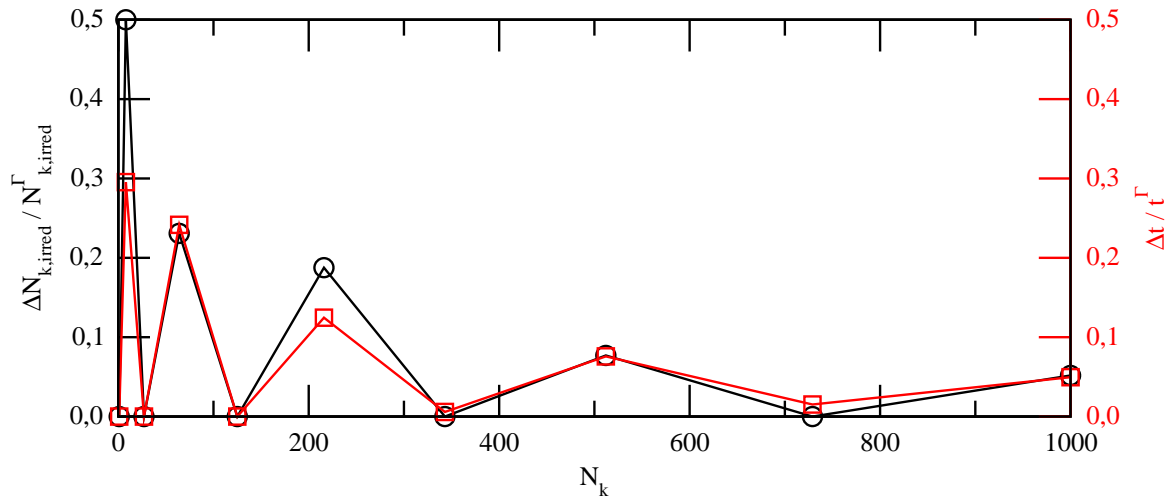
der Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone für das Monkhorst-Pack-Netz  $N_{k,\text{irred}}^{MP}$  und das  $\Gamma$ -zentrierte Netz  $N_{k,\text{irred}}^\Gamma$ , so sieht man, dass für das Monkhorst-Pack-Netz bei gleicher Gesamtzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten weniger irreduzible  $\mathbf{k}$ -Punkte berechnet werden müssen, wenn eine gerade Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten in Richtung eines jeden reziproken Gittervektors, also zum Beispiel  $6 \times 6 \times 6$   $\mathbf{k}$ -Punkte, gewählt wird. Für den Fall, dass in Richtung eines jeden reziproken Gittervektors eine ungerade Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten gewählt wird, also zum Beispiel  $5 \times 5 \times 5$ , führt das Monkhorst-Pack-Schema automatisch auf ein  $\Gamma$ -zentriertes Netz, weshalb dafür die Differenz  $\Delta N_{k,\text{irred}}/N_{k,\text{irred}}^\Gamma$  jeweils null wird.

Weiterhin kann man sehen, dass die relative Differenz  $\Delta N_{k,irred}/N_{k,irred}^\Gamma$  für große  $\mathbf{k}$ -Punktsätze deutlich abnimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei dichteren Netzen der Unterschied in der Anzahl irreduzibler  $\mathbf{k}$ -Punkte zwischen  $\Gamma$ -zentriertem und Monkhorst-Pack-Netz durch einen immer schmalen Bereich am Rand des irreduziblen Teils der Brillouin-Zone bestimmt wird. Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass die Gesamtenergie im untersuchten Fall für mehr als  $6 \times 6 \times 6$   $\mathbf{k}$ -Punkte als konvergiert angesehen werden kann, so sind zum Beispiel bei einer Anzahl von  $6 \times 6 \times 6 = 216$   $\mathbf{k}$ -Punkten mit einem Monkhorst-Pack-Netz nur noch knapp 20 % weniger  $\mathbf{k}$ -Punkte zu berechnen als mit einem  $\Gamma$ -zentrierten Netz. Bei  $8 \times 8 \times 8 = 512$   $\mathbf{k}$ -Punkten ist dieser Anteil bereits auf unter 10 % gefallen.

Dass sich durch die Verwendung eines Monkhorst-Pack-Netzes statt eines  $\Gamma$ -zentrierten Netzes auch tatsächlich eine Verringerung der Rechenzeit ergibt, erkennt man ebenfalls in Abbildung B.2. Die in rot dargestellte relative Rechenzeit

$$\frac{\Delta t}{t^\Gamma} = \frac{t^\Gamma - t^{MP}}{t^\Gamma}$$

korreliert gut mit der relativen Anzahl an irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkten.<sup>1</sup>



**Abbildung B.2:** Relative Differenz der irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkte von  $\Gamma$ -zentriertem und Monkhorst-Pack-Netz und relative Rechenzeit.

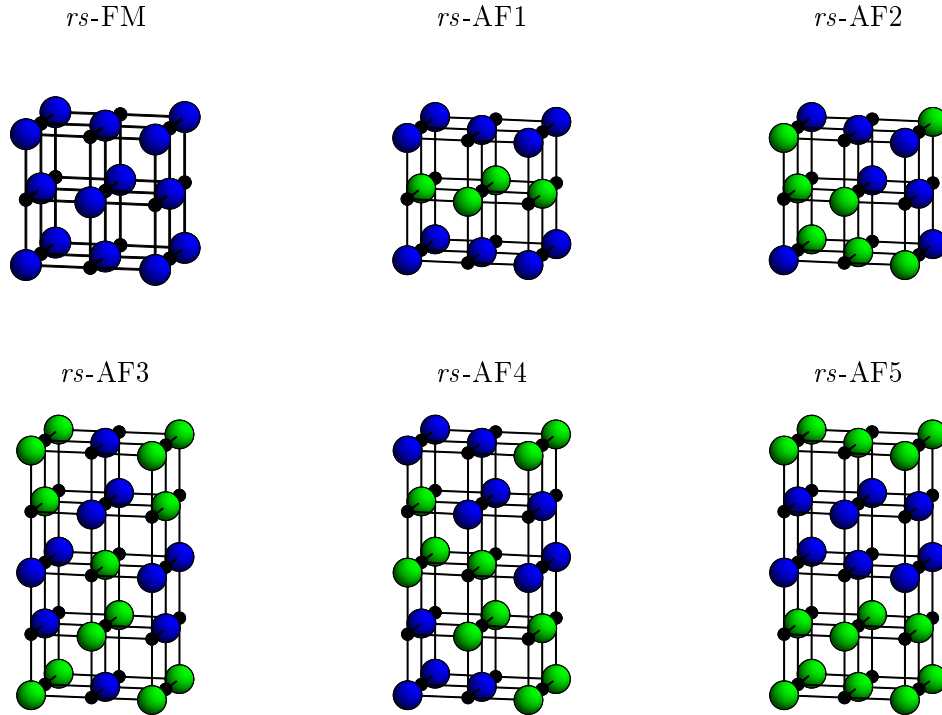
Die Differenz der irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkte beider Netze bezogen auf die irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkte im  $\Gamma$ -zentrierten Netz  $\Delta N_{k,irred}/N_{k,irred}^\Gamma$  (Kurve in schwarz) verringert sich mit wachsender Gesamt- $\mathbf{k}$ -Punktzahl  $N_k$ . Die relative Rechenzeit zwischen beiden Netzen korreliert gut mit der relativen Differenz irreduzibler  $\mathbf{k}$ -Punkte.

<sup>1</sup>Genau genommen beinhalten die gemessenen Zeiten neben der eigentlichen Rechenzeit auch alle Kopiervorgänge von Dateien, da diese jedoch sehr klein sind, sollte der hierdurch entstehende systematische Fehler im Verhältnis zur Gesamtrechenzeit jedoch gering sein.

## C. Magnetische Ordnungen in den untersuchten Kristallstrukturen

### C.1 Magnetische Ordnungen in der Steinsalz-Struktur

Für die anschauliche Darstellung der in Tabelle 3.1 angegebenen magnetischen Ordnungen in der Steinsalz-Struktur wurde die kubische Elementarzelle als Basis gewählt und wenn nötig in einer Richtung verdoppelt. Tatsächlich ist die kubische Elementarzelle (oder die doppelte kubische Elementarzelle) aber nicht für alle magnetischen Ordnungen wirklich eine Elementarzelle, sondern dient ausschließlich dazu, die Lage der Ebenen mit verschiedenen Magnetisierungsrichtungen innerhalb der Steinsalz-Struktur zu verdeutlichen.



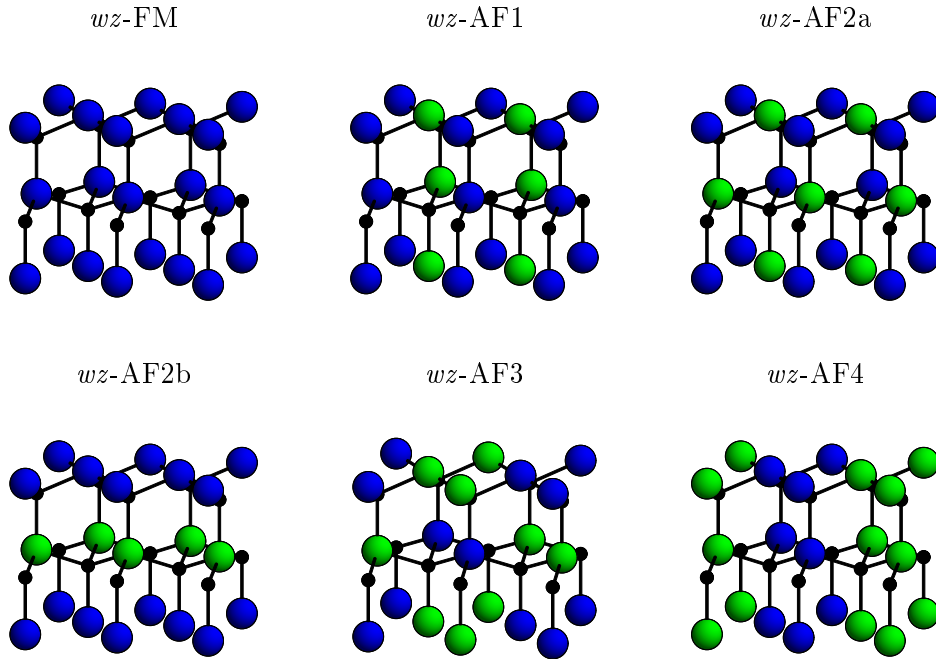
**Abbildung C.1:** Magnetische Ordnungen in der Steinsalz-Struktur.

Grüne und blaue Kugeln stellen die Mangan-Atome mit den beiden entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen dar. Die schwarzen Kugeln sind Sauerstoff-Atome. Da diese selbst keine magnetischen Momente tragen und damit für die magnetischen Ordnung keine Bedeutung haben, sind sie gegenüber den Mangan-Atomen stark verkleinert dargestellt.

Die experimentelle Grundzustands-Ordnung für antiferromagnetisches MnO ist die Ordnung *rs-AF2*.

## C.2 Magnetische Ordnungen in der Wurtzit-Struktur

Um die in Tabelle 3.1 angegebenen magnetischen Ordnungen in der Wurtzit-Struktur darzustellen, wurde eine „ortho-hexagonale“ Elementarzelle als Basis gewählt, welche identisch ist mit der für die numerischen Rechnungen verwendeten Elementarzelle. Im Gegensatz zur Steinsalz- und Zinkblende-Struktur wurde von Hines [44] für die Wurtzit-Struktur keine Realisierung für die antiferromagnetische Ordnung AF5 vorgeschlagen. Stattdessen werden jedoch 2 verschiedene Möglichkeiten zur Realisierung von antiferromagnetischen Ordnungen AF2 vorgeschlagen, welche nicht durch Symmetrioperationen in einander überführt werden können, aber dennoch dieselben Anzahlen (anti)paralleler (über)nächster Nachbarn haben. Diese beiden Ordnungen werden daher als AF2a und AF2b unterschieden.

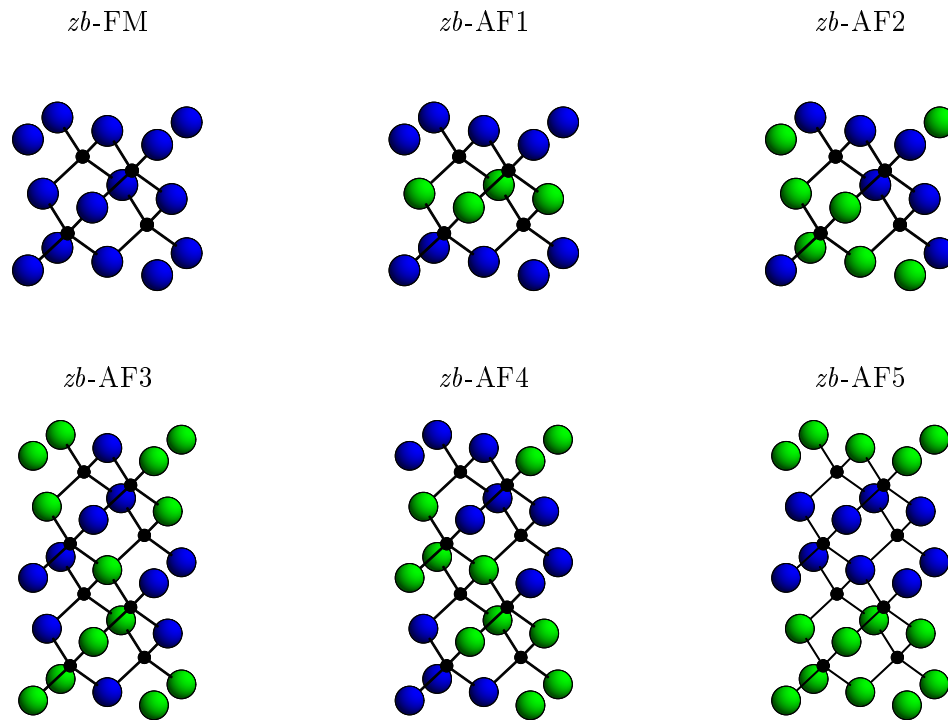


**Abbildung C.2:** Magnetische Ordnungen in der Wurtzit-Struktur.

Grüne und blaue Kugeln stellen die Mangan-Atome mit den beiden entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen dar. Die schwarzen Kugeln sind Sauerstoff-Atome. Da diese selbst keine magnetischen Momente tragen und damit für die magnetischen Ordnung keine Bedeutung haben, sind sie gegenüber den Mangan-Atomen stark verkleinert dargestellt.

### C.3 Magnetische Ordnungen in der Zinkblende-Struktur

Die in Tabelle 3.1 angegebenen magnetischen Ordnungen sehen in der Zinkblende-Struktur analog zur Steinsalz-Struktur aus, lediglich die O-Atome sind relativ zu den Mn-Atomen anders verschoben. Auch hier wurde wieder die kubische Elementarzelle als Basis für die Darstellung gewählt und wenn nötig in einer Richtung verdoppelt. Und ebenfalls ist hier die kubische Elementarzelle (oder die doppelte kubische Elementarzelle) wieder nicht für alle magnetischen Ordnungen wirklich eine Elementarzelle, sondern dient nur dazu, die Lage der Ebenen mit verschiedenen Magnetisierungsrichtungen innerhalb der Zinkblende-Struktur zu verdeutlichen.



**Abbildung C.3:** Magnetische Ordnungen in der Zinkblende-Struktur.

Grüne und blaue Kugeln stellen die Mangan-Atome mit den beiden entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen dar. Die schwarzen Kugeln sind Sauerstoff-Atome. Da diese selbst keine magnetischen Momente tragen und damit für die magnetischen Ordnung keine Bedeutung haben, sind sie gegenüber den Mangan-Atomen stark verkleinert dargestellt.



# Literatur

- [1] Adamo, C. und Barone, V. : Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. In: *Journal of Chemical Physics* 110 Nr.: 13 (1999), S. 6158–6170  
DOI: 10.1063/1.478522.
- [2] Anderson, P. W. : Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. In: *Physical Review* 79 Nr.: 2 (1950), S. 350–356  
DOI: 10.1103/PhysRev.79.350.
- [3] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F und Lichtenstein, A. I. : First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+*U* method. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 Nr.: 4 (1997), S. 767–808  
URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/9/767>.
- [4] Anisimov, V. I., Zaanen, J. und Andersen, O. K. : Band theory and Mott insulators: Hubbard *U* instead of Stoner *I*. In: *Physical Review B* 44 Nr.: 3 (1991), S. 943–954  
DOI: 10.1103/PhysRevB.44.943.
- [5] Antončik, E. : Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 10 Nr.: 4 (1959), S. 314–320, ISSN: 0022-3697  
DOI: 10.1016/0022-3697(59)90007-1.
- [6] Bachelet, G. B., Hamann, D. R. und Schlüter, M. : Pseudopotentials that work: From H to Pu. In: *Physical Review B* 26 Nr.: 8 (1982), S. 4199–4228  
DOI: 10.1103/PhysRevB.26.4199.
- [7] Bahrin, I. : *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3. Aufl., Bd. 1-2, Weinheim - New York - Basel - Cambridge - Tokyo: VCH, 1995, ISBN: 3-527-25745-0.
- [8] Banewicz, J. J., Heidelberg, R. F. und Luxem, A. H. : High Temperature Magnetic Susceptibilities of MnO, MnSe and MnTe. In: *The Journal of Physical Chemistry* 65 Nr.: 4 (1961), S. 615–617, ISSN: 0022-3654  
DOI: 10.1021/j100822a006.
- [9] Barth, U. von und Hedin, L. : A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5 Nr.: 13 (1972), S. 1629–1642  
DOI: 10.1088/0022-3719/5/13/012.
- [10] Bechstedt, F. : *Dichtefunktionaltheorie – Vorlesungsskript*, 1999.
- [11] Bechstedt, F. : *Spin- und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie – Vorlesungsskript*, 2005.
- [12] Becke, A. D. : Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Physical Review A* 38 Nr.: 6 (1988), S. 3098–3100  
DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [13] Becke, A. D. : A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. In: *Journal of Chemical Physics* 98 Nr.: 2 (1993), S. 1372–1377  
DOI: 10.1063/1.464304.

- [14] Blöchl, P. E. : Projector augmented-wave method. In: *Physical Review B* 50 Nr.: 24 (1994), S. 17953–17979  
DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [15] Born, M. und Oppenheimer, R. : Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 389 Nr.: 20 (1927), S. 457–484  
DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [16] Bragg, W. L. und Williams, E. J. : The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 145 Nr.: 855 (1934), S. 699–730, ISSN: 09501207  
URL: <http://www.jstor.org/stable/2935535>.
- [17] Ceperley, D. M. : Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions. In: *Physical Review B* 18 Nr.: 7 (1978), S. 3126–3138  
DOI: 10.1103/PhysRevB.18.3126.
- [18] Ceperley, D. M. und Alder, B. J. : Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Physical Review Letters* 45 Nr.: 7 (1980), S. 566–569  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [19] Chan, J. A., Liu, J. Z., Raebiger, H., Lany, S. und Zunger, A. : Relative stability, electronic structure, and magnetism of MnN and (Ga,Mn)N alloys. In: *Physical Review B* 78 Nr.: 18 (2008), S. 184109  
DOI: 10.1103/PhysRevB.78.184109.
- [20] Cheetham, A. K. und Hope, D. A. O. : Magnetic ordering and exchange effects in the antiferromagnetic solid solutions  $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . In: *Physical Review B* 27 Nr.: 11 (1983), S. 6964–6967  
DOI: 10.1103/PhysRevB.27.6964.
- [21] Chen, A.-B. und Sher, A. : *Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering*, hg. von Ivor Brodie und Arden Sher, Microdevices - Physics and Fabrication Technologies, New York - London: Plenum Press, 1995, ISBN: 0-306-45052-6.
- [22] Dietl, T. : Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets. In: *Nature Materials* 2 Nr.: 10 (2003), S. 646–648, ISSN: 1476-1122  
DOI: 10.1038/nmat989.
- [23] Diu, B., Lederer, D. und Guthmann, C. : *Grundlagen der statistischen Physik*, Berlin: de Gruyter, 1994.
- [24] Drabkin, I. A., Emel'yanova, L., Iskenderov, R. und Ksendzov, I. In: *Fizika Tverdogo Tela* 10 Nr.: 10 (1968), S. 3082–3086, aus dem Russischen übersetzt durch Claudia Rödl.
- [25] Dreizler, R. M. und Gross, E. K. U. : *Density Functional Theory – An Approach to the Quantum Many-Body-Problem*, Berlin - Heidelberg - New York: Springer, 1990, ISBN: 3-540-51993-9.
- [26] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. und Sutton, A. P. : Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ $U$  study. In: *Physical Review B* 57 Nr.: 3 (1998), S. 1505–1509  
DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [27] Elp, J. van, Potze, R. H., Eskes, H., Berger, R. und Sawatzky, G. A. : Electronic structure of MnO. In: *Physical Review B* 44 Nr.: 4 (1991), S. 1530–1537  
DOI: 10.1103/PhysRevB.44.1530.



- [28] Englisch, H. und Englisch, R. : Hohenberg-Kohn theorem and non-V-representable densities. In: *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* 121 Nr.: 1-2 (1983), S. 253–268, ISSN: 0378-4371  
DOI: 10.1016/0378-4371(83)90254-6.
- [29] Ernzerhof, M., Perdew, J. P. und Burke, K. : Coupling-constant dependence of atomization energies. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 64 Nr.: 3 (1997), S. 285–295  
DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1997)64:3<285::AID-QUA2>3.0.CO;2-S.
- [30] Eschrig, H. : *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Stuttgart - Leipzig: Teubner, 1996.
- [31] Fang, Z., Solovyev, I. V., Sawada, H. und Terakura, K. : First-principles study on electronic structures and phase stability of MnO and FeO under high pressure. In: *Physical Review B* 59 Nr.: 2 (1999), S. 762–774  
DOI: 10.1103/PhysRevB.59.762.
- [32] Fock, V. : Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. In: *Zeitschrift für Physik A* 61 Nr.: 1 (1930), S. 126–148  
DOI: 10.1007/BF01340294.
- [33] Franchini, C., Bayer, V., Podloucky, R., Paier, J. und Kresse, G. : Density functional theory study of MnO by a hybrid functional approach. In: *Physical Review B* 72 Nr.: 4 (2005), S. 045132  
DOI: 10.1103/PhysRevB.72.045132.
- [34] Fuchs, F., Furthmüller, J., Bechstedt, F., Shishkin, M. und Kresse, G. : Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme. In: *Physical Review B* 76 Nr.: 11 (2007), S. 115109  
DOI: 10.1103/PhysRevB.76.115109.
- [35] Gopal, P., Spaldin, N. A. und Waghmare, U. V. : First-principles study of wurtzite-structure MnO. In: *Physical Review B* 70 Nr.: 20 (2004), S. 205104  
DOI: 10.1103/PhysRevB.70.205104.
- [36] Gunnarsson, O. und Lundqvist, B. I. : Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. In: *Physical Review B* 13 Nr.: 10 (1976), S. 4274–4298  
DOI: 10.1103/PhysRevB.13.4274.
- [37] Harris, J. : Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory. In: *Physical Review A* 29 Nr.: 4 (1984), S. 1648–1659  
DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1648.
- [38] Harris, J. und Jones, R. O. : The surface energy of a bounded electron gas. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 4 Nr.: 8 (1974), S. 1170–1186  
URL: <http://stacks.iop.org/0305-4608/4/1170>.
- [39] Hedin, L. und Lundqvist, B. I. : Explicit local exchange-correlation potentials. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4 Nr.: 14 (1971), S. 2064–2083  
DOI: 10.1088/0022-3719/4/14/022.
- [40] Hedin, L., Lundqvist, B. I. und Lundqvist, S. : Local exchange-correlation potentials. In: *Solid State Communications* 9 Nr.: 9 (1971), S. 537–541, ISSN: 0038-1098  
DOI: 10.1016/0038-1098(71)90141-4.

- [41] Heyd, J. und Scuseria, G. E. : Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional. In: *Journal of Chemical Physics* 120 Nr.: 16 (2004), S. 7274–7280  
DOI: 10.1063/1.1668634.
- [42] Heyd, J., Scuseria, G. E. und Ernzerhof, M. : Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. In: *Journal of Chemical Physics* 118 Nr.: 18 (2003), S. 8207–8215  
DOI: 10.1063/1.1564060.
- [43] Heyd, J. und Scuseria, G. E. : Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. In: *Journal of Chemical Physics* 121 Nr.: 3 (2004), S. 1187–1192  
DOI: 10.1063/1.1760074.
- [44] Hines, R. I., Allan, N. L., Bell, G. S. und Mackrodt, W. C. : An ab initio Hartree-Fock study of the magnetic states of the polymorphs of MnS. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 Nr.: 34 (1997), S. 7105–7118  
DOI: 10.1088/0953-8984/9/34/005.
- [45] Hohenberg, P. und Kohn, W. : Inhomogeneous Electron Gas. In: *Physical Review* 136 Nr.: 3B (1964), B864–B871  
DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [46] Iskenderov, R., Drabkin, I. A., Emel’yanova, L. und Ksendzov, I. In: *Fizika Tverdogo Tela* 10 Nr.: 8 (1968), S. 2573–2574, aus dem Russischen übersetzt durch Claudia Rödl.
- [47] Kanamori, J. : Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 10 Nr.: 2-3 (1959), S. 87–98, ISSN: 0022-3697  
DOI: 10.1016/0022-3697(59)90061-7.
- [48] Katayama-Yoshida, H., Sato, K. und Yamamoto, T. : Materials design for new functional semiconductors by ab initio electronic structure calculation. In: *JSAP International* Nr.: 6 (2002), S. 20–27  
URL: [http://www.jsapi.jsap.or.jp/Pdf/Number06/06\\_CuttingEdge3.pdf](http://www.jsapi.jsap.or.jp/Pdf/Number06/06_CuttingEdge3.pdf).
- [49] Kittel, C. : *Einführung in die Festkörperphysik*, München: Oldenbourg, 2002.
- [50] Kleinman, L. und Bylander, D. M. : Efficacious Form for Model Pseudopotentials. In: *Physical Review Letters* 48 Nr.: 20 (1982), S. 1425–1428  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1425.
- [51] Kohn, W. und Sham, L. J. : Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Physical Review* 140 Nr.: 4A (1965), A1133–A1138  
DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [52] Kramers, H. A. : L’interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. In: *Physica* 1 Nr.: 1-6 (1934), S. 182–192, ISSN: 0031-8914  
DOI: 10.1016/S0031-8914(34)90023-9.
- [53] Kresse, G. und Furthmüller, J. : Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Computational Materials Science* 6 Nr.: 1 (1996), S. 15–50, ISSN: 0927-0256.
- [54] Kresse, G. und Furthmüller, J. : Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Physical Review B* 54 Nr.: 16 (1996), S. 11169–11186  
DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

- [55] Langreth, D. C. und Perdew, J. P. : The exchange-correlation energy of a metallic surface. In: *Solid State Communications* 17 Nr.: 11 (1975), S. 1425–1429, ISSN: 0038-1098  
DOI: 10.1016/0038-1098(75)90618-3.
- [56] Langreth, D. C. und Perdew, J. P. : Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis. In: *Physical Review B* 15 Nr.: 6 (1977), S. 2884–2901  
DOI: 10.1103/PhysRevB.15.2884.
- [57] Levy, M. : Electron densities in search of Hamiltonians. In: *Physical Review A* 26 Nr.: 3 (1982), S. 1200–1208  
DOI: 10.1103/PhysRevA.26.1200.
- [58] Lieb, E. H. : Density functionals for coulomb systems. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 24 Nr.: 3 (1983), S. 243–277  
DOI: 10.1002/qua.560240302.
- [59] Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I. und Zaanen, J. : Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. In: *Physical Review B* 52 Nr.: 8 (1995), R5467–R5470  
DOI: 10.1103/PhysRevB.52.R5467.
- [60] Lines, M. E. und Jones, E. D. : Antiferromagnetism in the Face-Centered Cubic Lattice. II. Magnetic Properties of MnO. In: *Physical Review* 139 Nr.: 4A (1965), A1313–A1327  
DOI: 10.1103/PhysRev.139.A1313.
- [61] Ma, S.-K. und Brueckner, K. A. : Correlation Energy of an Electron Gas with a Slowly Varying High Density. In: *Physical Review* 165 Nr.: 1 (1968), S. 18–31  
DOI: 10.1103/PhysRev.165.18.
- [62] Martin, R. M. : *Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004, ISBN: 0-521-78285-6.
- [63] Mattsson, A. E., Armiento, R., Schultz, P. A. und Mattsson, T. R. : Nonequivalence of the generalized gradient approximations PBE and PW91. In: *Physical Review B* 73 Nr.: 19 (2006), S. 195123  
DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195123.
- [64] Meuer, H., Strohmaier, E., Dongarra, J. und Simon, H. : *TOP500*  
URL: [http://www.top500.org/lists/2009/06/performance\\_development](http://www.top500.org/lists/2009/06/performance_development)  
(besucht am 12.08.2009).
- [65] Monkhorst, H. J. und Pack, J. D. : Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Physical Review B* 13 Nr.: 12 (1976), S. 5188–5192  
DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [66] Moreno, J. und Soler, J. M. : Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells. In: *Physical Review B* 45 Nr.: 24 (1992), S. 13891–13898  
DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13891.
- [67] Murnaghan, F. D. : The Compressibility of Media under Extreme Pressures. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30 Nr.: 9 (1944), S. 244–247  
URL: <http://www.pnas.org/content/30/9/244>.
- [68] Nolting, W. : *Grundkurs Theoretische Physik 7 – Viel-Teilchen-Theorie*, 5. Aufl., Grundkurs Theoretische Physik, Berlin - Heidelberg - New York: Springer, 2005.
- [69] Nolting, W. : *Quantentheorie des Magnetismus, Teil 1 - Grundlagen*, Teubner Studienbücher: Physik, Stuttgart: Teubner, 1986, ISBN: 3-519-03084-5.

- [70] Nolting, W. : *Quantentheorie des Magnetismus, Teil 2 - Modelle*, Teubner Studienbücher: Physik, Stuttgart: Teubner, 1986, ISBN: 3-519-03085-3.
- [71] Oguchi, T., Terakura, K. und Williams, A. R. : Band theory of the magnetic interaction in MnO, MnS, and NiO. In: *Physical Review B* 28 Nr.: 11 (1983), S. 6443–6452  
DOI: 10.1103/PhysRevB.28.6443.
- [72] Pacalo, R. E. und Graham, E. K. : Pressure and temperature dependence of the elastic properties of synthetic MnO. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 18 Nr.: 1 (1991), S. 69–80  
DOI: 10.1007/BF00199046.
- [73] Pant, M. M. und Rajagopal, A. K. : Theory of inhomogeneous magnetic electron gas. In: *Solid State Communications* 10 Nr.: 12 (1972), S. 1157–1160, ISSN: 0038-1098  
DOI: 10.1016/0038-1098(72)90934-9.
- [74] Parmigiani, F. und Sangaletti, L. : Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 98–99 Nr. (1999), S. 287–302, ISSN: 0368-2048  
DOI: 10.1016/S0368-2048(98)00294-1.
- [75] Pask, J. E., Singh, D. J., Mazin, I. I., Hellberg, C. S. und Kortus, J. : Structural, electronic, and magnetic properties of MnO. In: *Physical Review B* 64 Nr.: 2 (2001), S. 024403  
DOI: 10.1103/PhysRevB.64.024403.
- [76] Pepy, G. : Spin waves in MnO; from 4K to temperatures close to  $T_N$ . In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35 Nr.: 3 (1974), S. 433–444, ISSN: 0022-3697  
DOI: 10.1016/S0022-3697(74)80037-5.
- [77] Perdew, J. P. : Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. In: *Physical Review B* 33 Nr.: 12 (1986), S. 8822–8824  
DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8822, Erratum.
- [78] Perdew, J. P., Burke, K. und Ernzerhof, M. : Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Physical Review Letters* 77 Nr.: 18 (1996), S. 3865–3868  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [79] Perdew, J. P., Ernzerhof, M. und Burke, K. : Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. In: *Journal of Chemical Physics* 105 Nr.: 22 (1996), S. 9982–9985  
DOI: 10.1063/1.472933.
- [80] Perdew, J. P. und Wang, Y. : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Physical Review B* 45 Nr.: 23 (1992), S. 13244–13249  
DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [81] Perdew, J. P. und Zunger, A. : Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. In: *Physical Review B* 23 Nr.: 10 (1981), S. 5048–5079  
DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [82] Perdew, J. P. : Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. In: *Physical Review Letters* 55 Nr.: 16 (1985), S. 1665–1668  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.1665.

- [83] Perdew, J. P. und Burke, K. : Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 57 Nr.: 3 (1996), S. 309–319  
DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1.
- [84] Perdew, J. P. und Wang, Y. : Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. In: *Physical Review B* 33 Nr.: 12 (1986), S. 8800–8802  
DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
- [85] Petukhov, A. G., Mazin, I. I., Chioncel, L. und Lichtenstein, A. I. : Correlated metals and the  $LDA + U$  method. In: *Physical Review B* 67 Nr.: 15 (2003), S. 153106  
DOI: 10.1103/PhysRevB.67.153106.
- [86] Phillips, J. C. und Kleinman, L. : New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. In: *Physical Review* 116 Nr.: 2 (1959), S. 287–294  
DOI: 10.1103/PhysRev.116.287.
- [87] Rajagopal, A. K. und Callaway, J. : Inhomogeneous Electron Gas. In: *Physical Review B* 7 Nr.: 5 (1973), S. 1912–1919  
DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [88] Riedel, E. : *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., Berlin - New York: de Gruyter, 2002, ISBN: 3-11-017439-1.
- [89] Roth, W. L. : Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. In: *Physical Review* 110 Nr.: 6 (1958), S. 1333–1341  
DOI: 10.1103/PhysRev.110.1333.
- [90] Rödl, C., Fuchs, F., Furthmüller, J. und Bechstedt, F. : Ab initio theory of excitons and optical properties for spin-polarized systems: Application to antiferromagnetic MnO. In: *Physical Review B* 77 Nr.: 18 (2008), S. 184408  
DOI: 10.1103/PhysRevB.77.184408.
- [91] Rödl, C., Fuchs, F., Furthmüller, J. und Bechstedt, F. : Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. In: *Physical Review B* 79 Nr.: 23 (2009), S. 235114  
DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235114.
- [92] Shaked, H., Faber, J. und Hitterman, R. L. : Low-temperature magnetic structure of MnO: A high-resolution neutron-diffraction study. In: *Physical Review B* 38 Nr.: 16 (1988), S. 11901–11903  
DOI: 10.1103/PhysRevB.38.11901.
- [93] Shull, C. G., Strauser, W. A. und Wollan, E. O. : Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances. In: *Physical Review* 83 Nr.: 2 (1951), S. 333–345  
DOI: 10.1103/PhysRev.83.333.
- [94] Slater, J. C. : A Simplification of the Hartree-Fock Method. In: *Physical Review* 81 Nr.: 3 (1951), S. 385–390  
DOI: 10.1103/PhysRev.81.385.
- [95] Terakura, K., Oguchi, T., Williams, A. R. und Kübler, J. : Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. In: *Physical Review B* 30 Nr.: 8 (1984), S. 4734–4747  
DOI: 10.1103/PhysRevB.30.4734.
- [96] Towler, M. D. u. a. : Ab initio study of MnO and NiO. In: *Physical Review B* 50 Nr.: 8 (1994), S. 5041–5054  
DOI: 10.1103/PhysRevB.50.5041.

- [97] Troullier, N. und Martins, J. L. : Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. In: *Physical Review B* 43 Nr.: 11 (1991), S. 8861–8869  
DOI: 10.1103/PhysRevB.43.8861.
- [98] Troullier, N. und Martins, J. L. : Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. In: *Physical Review B* 43 Nr.: 3 (1991), S. 1993–2006  
DOI: 10.1103/PhysRevB.43.1993.
- [99] Troullier, N. und Martins, J. : A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. In: *Solid State Communications* 74 Nr.: 7 (1990), S. 613–616, ISSN: 0038-1098  
DOI: 10.1016/0038-1098(90)90686-6.
- [100] Vanderbilt, D. : Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. In: *Physical Review B* 32 Nr.: 12 (1985), S. 8412–8415  
DOI: 10.1103/PhysRevB.32.8412.
- [101] Webb, S. L., Jackson, I. und Gerald, J. D. F. : High-pressure elasticity, shear-mode softening and polymorphism in MnO. In: *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 52 Nr.: 1-2 (1988), S. 117–131, ISSN: 0031-9201  
DOI: 10.1016/0031-9201(88)90061-1.
- [102] Wei, S.-H. und Zunger, A. : Role of metal d states in II-VI semiconductors. In: *Physical Review B* 37 Nr.: 15 (1988), S. 8958–8981  
DOI: 10.1103/PhysRevB.37.8958.
- [103] Zhang, J. : Room-temperature compressibilities of MnO and CdO: Further examination of the role of cation type in bulk modulus systematics. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 26 Nr.: 8 (1999), S. 644–648  
DOI: 10.1007/s002690050229.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich auf dem Weg zu meiner Diplomarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Prof. Friedhelm Bechstedt für die Betreuung meiner Diplomarbeit. Er vermittelte mir durch viele Diskussionen einen tieferen Einblick in das Thema und ließ sich auch durch seine längere Abwesenheit nicht davon abbringen mich nach Kräften zu unterstützen.

Weiterhin möchte ich Claudia Rödl für die Betreuung meiner Diplomarbeit, das Korrekturlesen dieser, die vielen Diskussionen, welche sehr zum Verständnis der Materie beigetragen haben, und nicht zuletzt ihre hilfreiche Kritik danken.

Darüber hinaus danke ich allen Kollegen am Institut für Festkörpertheorie und -optik für die angenehme Arbeitsatmosphäre, allen voran meinen Bürokollegen Björn Oetzel, Arthur Riefer und Simeon Sauer. Auch Marion Fiedler möchte ich für ihre schnelle Hilfe bei allen technischen Problemen, aber auch für die interessanten Diskussionen mit ihr rund um die Rechentechnik ich nicht unerwähnt lassen. Ebenfalls danke ich Dr. Frank Fuchs für das Korrekturlesen meiner Diplomarbeit, aber auch für seine wertvollen Tipps zur Programmierung in Fortran.

Meine Eltern Elvira und Erhard haben mich während meines gesamten Studiums moralisch wie auch materiell uneingeschränkt unterstützt und mir so unter anderem einen einjährigen Aufenthalt an der Universität Linköping ermöglicht. Aber auch durch Korrekturlesen haben sie zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen. Dafür gilt ihnen mein besonderer Dank. Abschließend möchte auch ich meiner Freundin Sarah danken, zum einen für das Korrekturlesen meiner Diplomarbeit, besonders aber für ihre Liebe, ihre Geduld und den Zuspruch den ich durch sie erfahren habe.





# Erklärungen

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, 17. August 2009

---

Andreas Schrön

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 17. August 2009

---

Andreas Schrön